



# **ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

Σχολή Χημικών Μηχανικών και  
Μηχανικών Περιβάλλοντος

**Κατεύθυνση:** Μηχανικών Περιβάλλοντος

**«Επεξεργασία αστικών λυμάτων σε αναερόβιο  
αντιδραστήρα ανοδικής ροής (UASB) με  
προσθήκη ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΜΟΥΣΟΥΛΕΑ ΚΑΤΕΡΙΝΑΣ

ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2025



## **ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

Σχολή Χημικών Μηχανικών και  
Μηχανικών Περιβάλλοντος

**Κατεύθυνση:** Μηχανικών Περιβάλλοντος

**«Επεξεργασία αστικών λυμάτων σε αναερόβιο  
αντιδραστήρα ανοδικής ροής (UASB) με  
προσθήκη ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΜΟΥΣΟΥΛΕΑ ΚΑΤΕΡΙΝΑΣ

*ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:*

Αναπληρωτής Καθηγητής Μιχαήλ Φουντουλάκης (Επιβλέπων)

Καθηγητής Δημήτριος Γουρνής

Ομότιμος Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος



Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διαχείριση των αστικών λυμάτων αποτελεί σήμερα μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις των σύγχρονων κοινωνιών, καθώς συνδέεται όχι μόνο με την προστασία της δημόσιας υγείας και του φυσικού περιβάλλοντος, αλλά και με την ανάγκη αξιοποίησης ενεργειακών και υδατικών πόρων. Οι κλασικές τεχνολογίες επεξεργασίας, αν και αποτελεσματικές, παρουσιάζουν συχνά περιορισμούς ως προς την κατανάλωση ενέργειας και τη διαχείριση της παραγόμενης ιλύος. Σε αυτό το πλαίσιο, η αναερόβια χώνευση έχει αναδειχθεί ως μια εναλλακτική και ιδιαίτερα αποδοτική διεργασία, ικανή να προσφέρει ταυτόχρονα υψηλή απομάκρυνση οργανικών ρύπων και παραγωγή βιοαερίου. Ειδικότερα, οι αναερόβιοι αντιδραστήρες ανοδικής ροής (UASB) έχουν βρει ευρεία εφαρμογή σε διεθνές επίπεδο, χάρη στην ικανότητά τους να λειτουργούν με υψηλά οργανικά φορτία, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και σταθερή απόδοση.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στη διερεύνηση της επίδρασης της προσθήκης ηλεκτρικά αγωγίμων υλικών (HAY) στη λειτουργία εργαστηριακού αντιδραστήρα UASB που επεξεργάζεται αστικά λύματα. Τα υλικά αυτά, με κύριο εκπρόσωπο τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα, έχουν αναδειχθεί τα τελευταία χρόνια ως κρίσιμος παράγοντας για την ενίσχυση του μηχανισμού της άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των ειδών (Direct Interspecies Electron Transfer – DIET). Μέσω αυτού του μηχανισμού διευκολύνεται η συνεργασία μεταξύ βακτηρίων που διασπούν οργανικά υποστρώματα και μεθανογόνων μικροοργανισμών, με τελικό αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής μεθανίου.

Η πειραματική διάταξη περιλάμβανε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα χωρητικότητας περίπου 8 λίτρων, κατασκευασμένο από PVC και ακρυλικό υλικό (Plexiglas), με ύψος 70 cm και στάθμη λειτουργίας στα 65 cm. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με λύματα που συλλέχθηκαν από την είσοδο της μονάδας βιολογικού καθαρισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης και λειτούργησε σε θερμοκρασίες 25–30 °C, δηλαδή σε ψυχρόφιλες συνθήκες. Η λειτουργία χωρίστηκε σε δύο φάσεις: (α) λειτουργία χωρίς αγωγή υλικά και (β) λειτουργία με προσθήκη κοκκώδους ενεργού άνθρακα (διάμετρος κόκκων 0,8–2,4 mm). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν συστηματικές δειγματοληψίες και μετρήσεις βασικών παραμέτρων, όπως το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), το pH, η παραγωγή και η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου, καθώς και τα ολικά στερεά (TS).

Τα αποτελέσματα της πρώτης φάσης (χωρίς HAY) έδειξαν ότι ο αντιδραστήρας UASB είχε ικανοποιητική λειτουργία, με απομάκρυνση COD που κυμάνθηκε γύρω στο 35%. Η παραγωγή βιοαερίου ήταν συνεχής, με ρυθμό παραγωγής 0,41 L/day. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν ορισμένες διακυμάνσεις στο pH, οι οποίες οδήγησαν σε προσωρινές αποκλίσεις της σταθερότητας του συστήματος.

Στη δεύτερη φάση, μετά την προσθήκη αγώγιμων υλικών, η εικόνα άλλαξε σημαντικά. Η απομάκρυνση του COD ξεπέρασε το 50%. Η παραγωγή βιοαερίου αυξήθηκε κατά 85% σε σύγκριση με την πρώτη φάση, με ρυθμό ίσο με 0,76 L/day. Παράλληλα, το σύστημα εμφάνισε μεγαλύτερη σταθερότητα στο pH (6,8–7,9) και αυξημένη ανθεκτικότητα απέναντι σε μεταβολές του οργανικού φορτίου.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές βιοχημικού μεθανογόνου δυναμικού (Biochemical Methane Potential Tests) της αστικής ιλύος με προσθήκη διαφορετικών αγώγιμων υλικών και συγκεκριμένα α) πορώδους άνθρακα που δημιουργήθηκαν από υπολείμματα μπανάνας (BPC) και β) εμπορικό κοκκώδους ενεργού άνθρακα (GAC). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο BPC είχε μικρή αρνητική επίδραση στην διεργασία ενώ η προσθήκη του GAC σε υψηλή συγκέντρωση είχε μικρή θετική επίδραση.

Συνολικά, η εργασία απέδειξε ότι η προσθήκη ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών σε αναερόβιους αντιδραστήρες UASB μπορεί να οδηγήσει σε ουσιαστική βελτίωση της λειτουργίας τους. Τα ευρήματα δείχνουν πως η τεχνολογία αυτή συμβάλλει τόσο στην αποτελεσματική επεξεργασία όσο και στην ενεργειακή ανάκτηση, ενισχύοντας τη βιωσιμότητα των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων. Η συνδυασμένη βελτίωση της απομάκρυνσης οργανικών ρύπων, της σταθερότητας λειτουργίας και της παραγωγής μεθανίου αναδεικνύει τη σημασία των HAY ως καινοτόμου εργαλείου στον τομέα της περιβαλλοντικής μηχανικής.

## ABSTRACT

Urban wastewater management is currently one of the greatest challenges facing modern societies, as it is linked not only to the protection of public health and the natural environment, but also to the need to utilize energy and water resources. Conventional treatment technologies, although effective, often have limitations in terms of energy consumption and sludge management. In this context, anaerobic digestion has emerged as an alternative and particularly efficient process, capable of simultaneously offering high organic pollutant removal and biogas production. In particular, upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors have found wide application internationally, thanks to their ability to operate with high organic loads, low energy consumption, and stable performance.

This thesis focuses on investigating the effect of adding electrically conductive materials (ECM) to the operation of a laboratory UASB reactor that treats municipal wastewater. These materials, mainly represented by granular activated carbon, have emerged in recent years as a critical factor in enhancing the mechanism of direct interspecies electron transfer (DIET). This mechanism facilitates cooperation between bacteria that break down organic substrates and methanogenic microorganisms, ultimately resulting in increased methane production.

The experimental setup included an anaerobic reactor with a capacity of approximately 8 liters, made of PVC and Plexiglas, with a height of 70 cm and an operating level of 65 cm. The reactor was fed with wastewater collected from the biological treatment plant of the Technical University of Crete and operated at temperatures of 25–30 °C, i.e., under psychrophilic conditions. The operation was divided into two phases: (a) operation without conductive materials and (b) operation with the addition of granular activated carbon (grain diameter 0.8–2.4 mm). During the experiments, systematic sampling and measurements of key parameters were carried out, such as chemical oxygen demand (COD), pH, production and composition of the biogas produced, and total solids (TS).

The results of the first phase (without ECM) showed that the UASB reactor was operating satisfactorily, with COD removal ranging around 35%. Biogas production was continuous, with a production rate of 0.41 L/day. In addition, some fluctuations in pH were observed, which led to temporary deviations in system stability.

In the second phase, after the addition of conductive materials, the picture changed significantly. The COD removal exceeded 50%. Biogas production increased by 85% compared to the first phase, at a rate equal to 0.76 L/day. At the same time, the system showed greater pH stability (6.8–7.9) and increased resistance to changes in organic load.

In addition, Biochemical Methane Potential Tests (BMPs) of sewage sludge were carried out with the addition of different conductive materials, namely a) porous carbon generated from banana residues (BPC) and b) commercial granular activated carbon (GAC). The results showed that BPC had a slight negative effect on the process while the addition of GAC at high concentration had a slight positive effect.

Overall, the study demonstrated that the addition of electrically conductive materials to UASB anaerobic reactors can lead to a significant improvement in their operation. The findings show that this technology contributes to both efficient removal and energy recovery, enhancing the sustainability of wastewater treatment plants. The combined improvement in organic pollutant removal, operational stability, and methane production highlights the importance of ECMs as an innovative tool in the field of environmental engineering.



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα Διπλωματική Εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος κύριο Μιχαήλ Φουντουλάκη, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου αναθέτοντας μου το θέμα της εργασίας, την καθοδήγηση του, τις επισημάνσεις του σε καίρια σημεία της εργασίας, την εξαιρετική συνεργασία μας, την υπομονή και την κατανόηση που υπέδειξε απέναντι μου.

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Δημήτρη Γουρνή και τον Ομότιμο Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή. Επίσης, την υποψήφια διδάκτορα του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κυρία Καλούδη, για τη συνεργασία και την πολύτιμη βοήθειά της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια και τους φίλους μου για την αγάπη τους, την απεριοριστή στήριξη τους και την εμπιστοσύνη τους, ελπίζοντας να τους έκανα περήφανους.

## Contents

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	vi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	x
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
1.1 Εισαγωγή .....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ .....	2
2.1 ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ .....	2
2.1.1 Γενικά .....	2
2.1.2 Φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών αστικών λυμάτων .....	2
2.1.3 Χημικά χαρακτηριστικά των υγρών αστικών λυμάτων .....	3
2.1.4 Βιολογικά χαρακτηριστικά των υγρών αστικών λυμάτων .....	3
2.1.5 Επεξεργασία αστικών λυμάτων .....	3
2.1.6 Ποιοτικά Χαρακτηριστικά .....	4
2.2 Νομοθετικό πλαίσιο .....	5
2.3 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ .....	7
2.3.1 Ορισμός .....	7
2.3.2 Κύρια Στάδια Αναερόβιας Χώνευσης .....	7
2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την Αναερόβια Χώνευση .....	11
2.2.4 Σύγκριση Αναερόβιας Χώνευσης με Αερόβια Επεξεργασία .....	13
2.3 Αναερόβιοι Αντιδραστήρες .....	14
2.3.1 Ταχύρυθμοι Αναερόβιοι Αντιδραστήρες .....	14
2.3.2 Αντιδραστήρας Ανοδικής Ροής (UASB) .....	14
2.3.3 Βιοαέριο .....	15
2.4 ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ (ΗΑΥ) .....	16
2.4.1 Επίδραση ΗΑΥ στην αναερόβια χώνευση /Άμεση Μεταφορά Ηλεκτρονίων Μεταξύ Ειδών .....	16
2.4.2 Άνθρακας .....	17
2.4.3 Αλλοτροπικές μορφές .....	17
2.4.4 Πορώδεις άνθρακες .....	17
2.4.4 Ενεργός Άνθρακας .....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ .....	21
3.1 Αστικά Λύματα .....	21
3.2 Πειραματική Διάταξη .....	21
3.2 Πειραματικό Πρωτόκολλο .....	23
3.2.1 Ρύθμιση περισταλτικής αντλίας .....	23
3.2.2 Εκκίνηση Λειτουργίας .....	24

3.2.3 Δειγματοληψία.....	24
3.2.4 Μέτρηση Βασικών Παραμέτρων των Λυμάτων.....	25
3.2.5 Προσθήκη Ηλεκτρικά Αγώγιμων Υλικών (ΗΑΥ).....	29
3.3 Δοκιμές Μέτρησης Βιοχημικά Μεθανογόνου Δυναμικού (Biochemical Methane Potential Tests, BMP).....	29
3.3.1 Ενεργός Άνθρακας και ΗΑΥ .....	29
3.3.2 Πειραματική Διαδικασία .....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	33
4.1 Αντιδραστήρας UASB.....	33
4.1.1 Μετρήσεις pH .....	33
4.1.2 Μετρήσεις Ολικών Στερεών (TS).....	33
4.1.3 Μετρήσεις COD.....	35
4.1.4 Μετρήσεις Βιοαερίου .....	40
4.2 Δοκιμές βιοχημικά μεθανογόνου Δυναμικού (BMP) .....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	44
6.1 Συμπεράσματα .....	44
6.2 Προτάσεις Μελλοντικής Έρευνας.....	46
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	47
Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία .....	47
Ελληνική Βιβλιογραφία .....	48
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	50

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ποιοτητικά χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων (Metcalf and Eddy, 2003).....	4
Πίνακας 2: Συστατικά Βιοαερίου .....	16
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων κατά τη διάρκεια του πειράματος. ....	21
Πίνακας 4: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων των ολικών στερεών πριν και μετά την προσθήκη των HAY στα τρία σημεία της δειγματοληψίας και η ποσοστιαία αύξησή τους. ....	34
Πίνακας 5: Μέσες τιμές και τυπικό σφάλμα των παραμέτρων που προέκυψαν από την προσαρμογή των δεδομένων του πειράματος BMP στην τροποποιημένη εξίσωση Gompertz. Το $P_{\max}$ αντιπροσωπεύει τη μέγιστη παραγωγή μεθανίου (mL), το $R_{\max}$ είναι ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής μεθανίου (mL/ημέρα), και το $\lambda$ είναι η διάρκεια της φάσης υστέρησης (ημέρες) .....	42
Πίνακας 6: Αποτελέσματα από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στην τροποποιημένη εξίσωση Gompertz. (Chiappero et al., 2021).....	42
Πίνακας 7: Συγκεντρώσεις COD στην εκροή και στα τρία σημεία δειγματοληψίας. ....	50
Πίνακας 8: Τιμές pH .....	51
Πίνακας 9: Τιμές ρυθμού παραγωγής βιοαερίου .....	52
Πίνακας 10: Συγκεντρώσεις COD των λυμάτων τροφοδοσίας. ....	53
Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις ολικού COD στην εκροή και των λυμάτων τροφοδοσίας. ....	54
Πίνακας 12: Συγκεντρώσεις ολικού COD στην εκροή και των λυμάτων τροφοδοσίας. ....	55
Πίνακας 13: Συγκέντρωση ολικών στερεών (g/L) .....	56
Πίνακας 14: Δοκιμές βιοχημικά μεθανογόνου Δυναμικού (BMP) - Παραγώμενο βιοαέριο (mL) .....	57

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Βιοχημικές αντιδράσεις κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991, Khanal, S. K., (2008). ....	7
Σχήμα 2: Μονοπάτια COD κατά την αναερόβια χώνευση οργανικής ύλης. Τα ποσοστά στα μονοπάτια υποδεικνύουν την πορεία του διαλυτού COD. Τα δύο μονοπάτια στα δεξιά του σχήματος αποτελούν 55% της συνολικής παραγωγής του COD σε οξικό οξύ, ανήκουν πλέον στο ξεχωριστό στάδιο της οξικογένεσης. Οξεογένεση ονομάζουμε το στάδιο της μετατροπής των απλών οργανικών ενώσεων σε λιπαρά οξέα όπως προπιονικό και βουτυρικό. ....	10
Σχήμα 3. Επίδραση θερμοκρασίας στο ρυθμό παραγωγής μεθανίου. ....	11
Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση του εσωτερικού ενός αντιδραστήρα UASB ....	14
Σχήμα 5. Αντιδραστήρας UASB ....	15
Σχήμα 6: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της Άμεσης Μεταφοράς Ηλεκτρονίων Μεταξύ Ειδών. ....	16
Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου σκληρού εκμαγείου ....	18
Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της μεθόδου ice templating ....	19
Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση των βασικών βημάτων της μεθόδου freeze drying για τη σύνθεση ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs) . Τα τέσσερα βήματα ακολουθούν τη φορά των δεικτών του ρολογιού αρχίζοντας από κάτω αριστερά.....	20
Σχήμα 10. Πειραματική Διάταξη 1: Εισροή αντιδραστήρα UASB, 2: περισταλτική αντλία τροφοδοσίας, 3: Ανεστραμμένος κώνος, 4,5: έξοδοι βιοαερίου, 6: συλλογή βιοαερίου, 7: Εκροή αντιδραστήρα UASB ....	22
Σχήμα 11: Στην αριστερή εικόνα, ο αντιδραστήρας UASB μετά την προσθήκη ιλύς και πριν την έναρξη της περισταλτικής αντλίας. Στην δεξιά εικόνα, ο αντιδραστήρας λίγο πριν το τέλος του πειράματος. ....	24
Σχήμα 12: Πολύμετρο EDGE ....	25
Σχήμα 13: Tube Test NANOCOLOR COD160 ....	26
Σχήμα 14: Φούρνος χώνευσης.....	27
Σχήμα 15: Ζυγός ακριβείας (Kern ADB 200-4 Analytical balance).....	28
Σχήμα 16: Στα αριστερά, δοχείο με τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC). Στα δεξιά, ο πορώδης άνθρακας (BPC). ....	29
Σχήμα 17: Τα φιαλίδια που χρησιμοποιήθηκαν για τα BMP Tests, πριν συμπληρωθούν με το περιεχόμενο τους.....	30
Σχήμα 18: Μέσες τιμές pH συναρτήσει των ημερών του πειράματος.....	33
Σχήμα 19: Τιμές συγκέντρωσης Ολικών Στερεών στα τρία σημεία της δειγματοληψίας. ....	34
Σχήμα 20: Τιμές συγκεντρώσεων COD από τα τρία σημεία δειγματοληψίας. ....	36
Σχήμα 21: Τιμές συγκεντρώσεων COD για τα αστικά λύματα της τροφοδοσίας.....	37

Σχήμα 22: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD στην εκροή (COD <sub>eff</sub> (dis)) και στο δοχείο με τα λύματα τροφοδοσίας (COD <sub>τροφ</sub> (dis)).	38
Σχήμα 23: Συγκεντρώσεις ολικού COD στην εκροή (COD <sub>eff</sub> (total)) και στο δοχείο με τα λύματα τροφοδοσίας (COD <sub>τροφ</sub> (total)).	39
Σχήμα 24. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει των Ημερών του πειράματος (Ραβδόγραμμα).	40
Σχήμα 25: Μεταβολή της συνολικής παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με το χρόνο για τα διαφορετικά HAY που χρησιμοποιήθηκαν.	41

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Εισαγωγή

Η εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού υπήρξε διαχρονικά στενά συνδεδεμένη με το νερό και το υδάτινο περιβάλλον. Όμως η εκβιομηχάνιση, η αλματώδης αύξηση του πληθυσμού και η υπερκατανάλωση έχουν οδηγήσει στην παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων αστικών λυμάτων. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε αίτιο ρύπανσης και υποβάθμισης του υδάτινου περιβάλλοντος, το οποίο σε συνδυασμό με την έλλειψη υδάτινων πόρων συνιστά σήμερα ένα από τα μεγαλύτερα οικολογικά προβλήματα.

Είναι επόμενο, η διαχείριση και επεξεργασία των αστικών λυμάτων να αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές προκλήσεις για τις σύγχρονες κοινωνίες, καθώς συνδέεται άμεσα τόσο με την προστασία του περιβάλλοντος όσο και με τη δημόσια υγεία. Έχοντας αντιληφθεί την σοβαρότητα του ζητήματος, διάφοροι διεθνείς οργανισμοί, όπως ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) και η Ευρωπαϊκή Ένωση, έχουν θεσπίσει κανονισμούς και οδηγίες για την ορθή και αποτελεσματική διαχείριση, την επεξεργασία και την επαναχρησιμοποίηση των υγρών αστικών λυμάτων, ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο την αειφόρο ανάπτυξη. (Παπουτσής, 2021). Επιπλέον, η επιστημονική έρευνα συμβάλλει στην αντιμετώπιση του προβλήματος διερευνώντας αποδοτικούς τρόπους και διεργασίες επεξεργασίας των αστικών λυμάτων.

Μία από τις σημαντικές μεθόδους επεξεργασίας αστικών λυμάτων είναι η αναερόβια χώνευση. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η χαμηλή απαίτηση σε ενέργεια, η χαμηλή παραγωγή ιλύος σε σύγκριση με τις αερόβιες διεργασίες και κυρίως η παραγωγή βιοαερίου, το οποίο χρησιμοποιείται συνήθως για ηλεκτροδότηση και θέρμανση (παραγωγή ενέργειας). Στο πλαίσιο αυτό, ο αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής ροής (Upflow Anaerobic Sludge Blanket – UASB) θεωρείται ως ιδιαίτερα αποτελεσματική τεχνολογία, λόγω της δυνατότητάς του να διαχειρίζεται και να επεξεργάζεται μεγάλα οργανικά φορτία και να επιτυγχάνει σταθερή και αξιόπιστη λειτουργία σε ποικίλες συνθήκες.

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα επικεντρώνεται σε νέες μεθόδους βελτίωσης της απόδοσης των αντιδραστήρων UASB, μεταξύ των οποίων είναι και η χρήση ηλεκτρικά αγωγίμων υλικών. Τα υλικά αυτά έχουν τη δυνατότητα να διευκολύνουν την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ειδών (direct interspecies electron transfer – DIET), βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο την συνεργασία μεταξύ των μεθανογόνων μικροοργανισμών και των βακτηρίων που διασπούν τα οργανικά υποστρώματα. (Liu et al., 2012; Lovley, 2017). Πιο συγκεκριμένα, η χρήση αγωγίμων υλικών στην αναερόβια χώνευση έχει συσχετιστεί με βελτιωμένη απομάκρυνση COD, αυξημένη παραγωγή μεθανίου και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε διακυμάνσεις των συνθηκών λειτουργίας. (Chen et al., 2014; Baek et al., 2021).

Αντικείμενο της εργασίας είναι η μελέτη της απόδοσης σε βιοαέριο εργαστηριακού αναερόβιου αντιδραστήρα UASB κατά την επεξεργασία αστικών λυμάτων με ή χωρίς προσθήκη ηλεκτρικά αγωγίμων υλικών. Κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB με αστικά λύματα θα βρεθεί η απόδοση σε βιοαέριο. Μετά την προσθήκη των αγωγίμων υλικών θα υπολογιστεί εκ νέου η απόδοση στη νέα μόνιμη κατάσταση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

### 2.1 ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

#### 2.1.1 Γενικά

Απόβλητα χαρακτηρίζονται τα προϊόντα της ανθρώπινης καθημερινής δραστηριότητας και χρήσης, τα οποία διατίθενται στο φυσικό περιβάλλον. Ο βασικότερος διαχωρισμός των αποβλήτων γίνεται ανάλογα με τη φυσική τους κατάσταση σε υγρά και στερεά (Λυμπεράτος, Βαγενάς, 2012).

Αστικά λύματα είναι τα υγρά απόβλητα, κυρίως προϊόντα που παράγονται σε περιοχές κατοικίας και υπηρεσιών και προέρχονται κυρίως από τον μεταβολισμό του ανθρώπου καθώς και τις οικιακές δραστηριότητες, μαζί με ορισμένα βιομηχανικά λύματα ή/και όμβρια ύδατα. Στην κατηγορία των αστικών λυμάτων περιλαμβάνονται και αυτά των εστιατορίων, ξενοδοχείων και δημοσίων υπηρεσιών.

Τα συστατικά τους είναι κυρίως διαλυμένες οργανικές ουσίες, αιωρούμενα σωματίδια, λίπη, έλαια, **πρωτεΐνες**, ανόργανες ουσίες, παθογόνοι μικροοργανισμοί, ιοί, διαλυμένα αέρια σε μικρές ποσότητες, όπως η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) και το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ), νιτρικά, νιτρώδη, φώσφορος, θειικά κ.α.

Τα χαρακτηριστικά των αστικών λυμάτων διακρίνονται σε 3 κατηγορίες:

- Φυσικά χαρακτηριστικά
- Χημικά χαρακτηριστικά
- Βιολογικά χαρακτηριστικά

#### 2.1.2 Φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών αστικών λυμάτων

Τα βασικά φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών αστικών λυμάτων είναι η ολική περιεκτικότητα σε στερεά συστατικά, η κατανομή μεγέθους σωματιδίων, η οσμή, η θερμοκρασία, η πυκνότητα, το χρώμα και η θολερότητα.

- **ΟΛΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ:** ορίζονται ως το στερεό υπόλειμμα που απομένει μετά την εξάτμιση στους 103-105 °C. Αποτελούν το σύνολο των αιωρούμενων στερεών( Suspended Solids, SS), καθιζανόντων (Settleable Solids) και μη, και στα διηθούμενα στερεά (Filterable Solids, FS) τα οποία διακρίνονται στα κολλοειδή στερεά, διαμέτρου 0.001-1  $\mu\text{m}$ , και στα διαλυμένα στερεά, οργανικά και ανόργανα.(Τριανταφύλλου, 2021)
- **ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ:** συνήθως 10-22°C και είναι ρυθμιστικός παράγοντας του βιολογικού και χημικού χαρακτήρα των λυμάτων. Είναι γενικά μεγαλύτερη από αυτή του πόσιμου νερού, μεταβάλλεται ανάλογα με τις εποχιακές μεταβολές και επηρεάζει τη μικροβιακή ανάπτυξη, τη διαλυτότητα των αερίων και το ιξώδες των υγρών.
- **ΧΡΩΜΑ:** ενδεικτικό της ηλικίας και προέλευσης των αποβλήτων (ανοιχτό καφέ, γκρι, μαύρο).



- **ΟΣΜΗ:** ενδεικτικό στοιχείο της κατάστασης των λυμάτων, προκαλείται από αέρια που απελευθερώνονται κατά την διάσπαση της οργανικής ύλης και γίνεται εντονότερη με την πάροδο του χρόνου.
- **ΘΟΛΕΡΟΤΗΤΑ:** μέτρο διαύγειας του νερού, χρησιμοποιείται ως μέτρο ποιότητας της εκροής. Οφείλεται στα αιωρούμενα στερεά και στα κολλοειδή. (Καραπαπά, 2018).

### 2.1.3 Χημικά χαρακτηριστικά των υγρών αστικών λυμάτων

Στα χημικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνονται χημικές ενώσεις και στοιχεία οργανικής και ανόργανης προέλευσης.

Οι οργανικές ενώσεις αποτελούνται από πρωτεΐνες (40-60%), υδαάνθρακες (25-50%), λίπη και έλαια (10%) και ουρία. Τα

ανόργανα χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν:

- το pH, που συνήθως έχει ουδέτερη τιμή γύρω στο 7
- τα χλωρίδια, που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες
- την αλκαλικότητα, που εκφράζεται ως το αποτέλεσμα της παρουσίας υδροξειδίων, ανθρακικών και διττανθρακικών στοιχείων.
- το ανόργανο άζωτο που βρίσκεται στα λύματα, κυρίως υπό την μορφή αμμωνίας και σε μικρότερη ποσότητα σε νιτρώδη και νιτρικά
- τον φώσφορο σε μορφή ορθοφωσφορικών και πολυφωσφορικών
- το θείο που βρίσκεται στα λύματα υπό την μορφή θεικών
- ιόντα βαρέων μετάλλων, που εξαιτίας της υψηλής τοξικότητάς τους χρήζουν ιδιαίτερης σημασίας όσο αφορά την επεξεργασία τους. (Σταμέλου, 2022).

### 2.1.4 Βιολογικά χαρακτηριστικά των υγρών αστικών λυμάτων

Τα χαρακτηριστικά αυτά αφορούν τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στα λύματα και που προέρχονται κυρίως από τον ανθρώπινο μεταβολισμό, ορισμένοι εκ των οποίων μπορεί να είναι παθογόνοι. Επίσης υπάρχουν και ειδικοί μικροοργανισμοί, όπως βακτήρια, ιοί, πρωτόζωα, άλγη και άλλοι.

### 2.1.5 Επεξεργασία αστικών λυμάτων

Τα βασικά στάδια της επεξεργασίας των υγρών αστικών λυμάτων είναι:

- Προεπεξεργασία, δηλαδή απομάκρυνση στερεών σχετικά μεγάλου μεγέθους και εξισορρόπηση παροχής αποβλήτων.
- Πρωτοβάθμια επεξεργασία, που περιλαμβάνει απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών.
- Δευτεροβάθμια επεξεργασία, όπου γίνεται απομάκρυνση οργανικών ουσιών.
- Τριτοβάθμια επεξεργασία, που συνίσταται στην απομάκρυνση ρυπαντικών ουσιών, που δεν απομακρύνθηκαν στα προηγούμενα στάδια.
- Απολύμανση, δηλαδή καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών.
- Διάθεση σε υδάτινο αποδέκτη ή στο έδαφος ή επαναχρησιμοποίηση.
- Επεξεργασία παραγόμενης ιλύος.

Ο διαχωρισμός των παραπάνω σταδίων είναι συμβατικός, καθώς ανάλογα με τη μέθοδο επεξεργασίας που θα επιλεγεί, είναι δυνατόν μία διεργασία να ανήκει σε παραπάνω από ένα στάδια (Λουπασάκη, 2014).

Για τη μελέτη ενός συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι πολύ σημαντική η γνώση όλων των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων, των αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν μεταξύ τους, καθώς επίσης και των μεταβολών που υφίστανται κατά τη διεργασία.

### 2.1.6 Ποιοτικά Χαρακτηριστικά

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αστικών υγρών αποβλήτων διαχωρίζονται σε φυσικά, χημικά (οργανικά και ανόργανα) και βιολογικά (Χρυσικόπουλος, 2022). Τα κύρια ποιοτικά χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Metcalf and Eddy, 2003):

Πίνακας 1: Ποιοτικά χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων (Metcalf and Eddy, 2003)

Χαρακτηριστικά	Συγκέντρωση (mg/L)		
	Ισχυρά	Μέσα	Ασθενή
Ολικά Στερεά (Total Solids, TS)	1200	720	350
Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (Total Suspended Solids, TSS)	850	500	250
Μη Πτητικά	525	300	145
Πτητικά	325	200	105
Αιωρούμενα Στερεά (Suspended Solids)	350	220	100
Μη Πτητικά	75	55	20
Πτητικά	275	165	80
Καθιζάνοντα στερεά	20	10	5
BOD <sub>5</sub> (στους 20°C)	400	220	110
TOC	290	160	80
COD	1000	500	250
Άζωτο (ολικό, N)	85	40	20
Οργανικό	35	15	8
Ελεύθερο Αμμωνιακό	50	25	12
Νιτρώδες	0	0	0
Νιτρικό	0	0	0
Ολικός Φώσφορος (P)	15	8	4
Οργανικός	5	3	1
Ανόργανος	10	5	3
Χλωριόντα	100	50	30
Θειικά	50	30	20
Αλκαλικότητα (CaCO <sub>3</sub> )	200	100	50
Λίπη	150	100	50

Ολικά κολοβακτηρίδια	$10^7$ - $10^9$	$10^7$ - $10^8$	$10^6$ - $10^7$
VOC (µg/L)	>400	100-400	<100

## 2.2 Νομοθετικό πλαίσιο

Στις μέρες μας καθίσταται επιβεβλημένη η αποτελεσματική διαχείριση των υγρών αποβλήτων εξαιτίας της εξάντλησης των υδάτινων πόρων σε συνδυασμό με την σταδιακή αύξηση του πληθυσμού και την υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων. Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων περιλαμβάνει διεργασίες επεξεργασίας, συλλογής, διάθεσης, ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των υγρών αποβλήτων. Για τη μελέτη, σχεδιασμό και υλοποίηση ενός αποδοτικού συστήματος διαχείρισης υγρών αποβλήτων λαμβάνονται υπόψη οι κανόνες και οι ρυθμίσεις που ορίζονται από το νομοθετικό πλαίσιο σε κοινοτικό και εθνικό επίπεδο.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση βρίσκεται σε ισχύ ένα πολυσύνθετο νομοθετικό πλαίσιο που αφορά την προστασία του περιβάλλοντος. Μία από τις κύριες προτεραιότητες της Ε.Ε. είναι και ο περιορισμός της ρύπανσης των υδάτινων πόρων που προκαλεί η διάθεση ανεπεξέργαστων ή μη επαρκώς επεξεργασμένων αστικών λυμάτων και για αυτό το λόγο είναι ζωτικής σημασίας η αποτελεσματική επεξεργασία αυτών. Τα βασικά νομοθετήματα για την διαχείριση των αστικών λυμάτων είναι η **Οδηγία Πλαίσιο 2000/60** (Water Framework Directive) του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου για την αειφόρο διαχείριση των υδάτων και η **Οδηγία 91/271/ΕΟΚ** «για την επεξεργασία και διάθεση αστικών λυμάτων» (“Urban Waste Water Treatment Directive”, UWWTD), όπως αυτή τροποποιήθηκε και συμπληρώθηκε με την **Οδηγία 98/15/ΕΕ**.

Η Οδηγία 91/271/ΕΟΚ ορίζει την ελάχιστη αναγκαία τεχνική υποδομή σε δίκτυα αποχέτευσης και εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων που πρέπει να διαθέτουν οι πόλεις και οι οικισμοί της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ανάλογα με τον πληθυσμό και τον αποδέκτη των επεξεργασμένων λυμάτων και διακρίνει τους υδάτινους αποδέκτες στους οποίους καταλήγουν τα αστικά λύματα σε τρεις κατηγορίες: σε κανονικούς, ευαίσθητους και λιγότερο ευαίσθητους. Επίσης καθορίζει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια των ποιοτικών χαρακτηριστικών των επεξεργασμένων λυμάτων που πρέπει να επιτυγχάνονται στις εκροές των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων και παράλληλα προβλέπει συγκεκριμένα χρονικά όρια μέσα στα οποία οι οικισμοί, που εμπίπτουν στις διατάξεις της, οφείλουν να ολοκληρώσουν την απαιτούμενη σε κάθε περίπτωση υποδομή συλλογής, επεξεργασίας και διάθεσης των αστικών τους λυμάτων.

Ακολούθησε η **αναδιατύπωση της Οδηγίας UWWTD** (Recast Directive EU 2024/3019) της 27 Νοεμβρίου 2024, που αποτελεί μια ενημερωμένη έκδοση της αρχικής οδηγίας με έμφαση στην μείωση εκπομπών, στην ενεργειακή ουδετερότητα και στην προώθηση της κυκλικότητας μέσω της επαναχρησιμοποίησης των υδάτων.

Στη συνέχεια η **αναθεωρημένη UWWTD οδηγία** για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, η οποία τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιανουαρίου 2025, έχει ως στόχο την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από τις επιπτώσεις των μη επεξεργασμένων αστικών λυμάτων. Απαιτεί από τις χώρες της ΕΕ να διασφαλίζουν αυστηρότερη επεξεργασία των λυμάτων, με πιο αυστηρά όρια και με επέκταση σε μικρότερες κοινότητες και ενισχύει την αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει», σύμφωνα με την οποία οι υπεύθυνοι για τη ρύπανση επωμίζονται το κόστος της αποκατάστασής της.

Στην Ελλάδα η εν λόγω οδηγία UWWTD έχει ενσωματωθεί στο εθνικό δίκαιο με την **Κ.Υ.Α. 5673/400/1997** (Φ.Ε.Κ. 192Β/14-3-1997) με τίτλο "Μέτρα και Όροι για την επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων". Ακολούθησαν διάφορες τροποποιήσεις/ συμπληρώσεις όπως: η **ΚΥΑ 19661/1982/1999** (ΦΕΚ 1811/Β`/29.9.1999) Τροποποίηση της ΚΥΑ 5673/400/97 'Μέτρα και όροι για την επεξεργασία αστικών λυμάτων» (Β/192) –καθορίζεται κατάλογος ευαίσθητων περιοχών για τη διάθεση αστικών λυμάτων σύμφωνα, η **ΚΥΑ οικ. 4859/726/2001** (ΦΕΚ 253/Β`/9.3.2001) Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976, η **ΚΥΑ 48392/939/2002** (ΦΕΚ 405/Β`/3.4.2002) Συμπλήρωση της 19661/1982/99 ΚΥΑ - επιπλέον προσθήκη στον κατάλογο ευαίσθητων περιοχών για τη διάθεση αστικών λυμάτων, η **Υ.Α. ΔΥΓ2/31265/2006** (ΦΕΚ 1221/Β`/5.9.2006) (Σχετ: 65414) Περί χορήγησης παρεκκλίσεων σύμφωνα με την υπ αριθμ. Υ2/2600/2001 ΚΥΑ για την «ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», το **Π.Δ. 51/2007** «Καθορισμός μέτρων και διαδικασιών για την ολοκληρωμένη προστασία και διαχείριση των υδάτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2000/60/ΕΚ του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000» (Α`54).

Ειδικότερα για την επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων η εθνική νομοθεσία ενδεικτικά περιλαμβάνει:

- την **ΚΥΑ 145116/2011** (ΦΕΚ 354Β') "Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις",
- την **Εγκύκλιο 145447**, που παρέχει διευκρινίσεις σχετικά με την ορθή εφαρμογή της ΚΥΑ 45116/2011,
- την **Εγκύκλιο 1589** που παρέχει επιπλέον διευκρινίσεις σχετικά με την ορθή εφαρμογή της ΚΥΑ 45116/2011 μετά την έκδοση του **Ν. 4014/2011** (ΦΕΚ 209/21-09-2011),
- την **ΚΥΑ 191002/2013**, που τροποποιεί την αριθ. 145116/2011 ΚΥΑ.

## 2.3 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

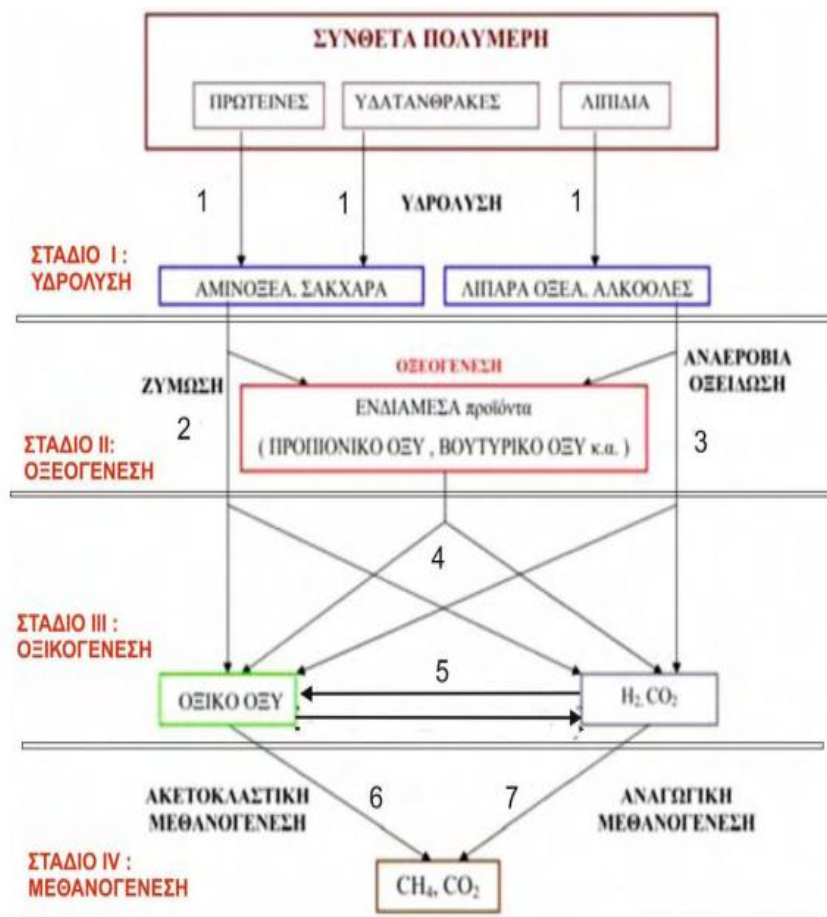
### 2.3.1 Ορισμός

Η αναερόβια χώνευση αποτελείται από μία σειρά βιοχημικών αντιδράσεων όπου βακτήρια διασπούν την οργανική ύλη οποιουδήποτε υποστρώματος σε αέριο μίγμα ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , κτλ) απουσία οξυγόνου. (Uddin, Wright, 2021)

### 2.3.2 Κύρια Στάδια Αναερόβιας Χώνευσης

Τα κύρια στάδια της αναερόβιας χώνευσης είναι:

- Το στάδιο της υδρόλυσης/ζύμωσης
- Το στάδιο της οξεογένεσης και
- το στάδιο της οξικογένεσης (παλιότερα ταυτιζόταν με το προηγούμενο στο ίδιο γενικευμένο στάδιο της οξεογένεσης)
- Το στάδιο της μεθανογένεσης



Σχήμα 1: Βιοχημικές αντιδράσεις κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991, Khanal, S. K., (2008).

Αρχικό στάδιο της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι η υδρόλυση (1) των οργανικών πολυμερών σε οργανικά μονομερή, τα οποία ζυμώνονται (2) ή οξειδώνονται (3) και παράγεται οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), διτανθρακικό οξύ ( $\text{HCO}_3^-$ ) ή διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Ταυτόχρονα σχηματίζονται διάφορα ενδιάμεσα οργανικά μόρια αλκοολών και πτητικών λιπαρών οξέων, όπως για παράδειγμα αιθανόλη ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), μεθανοϊκό οξύ, μυρμηκικό οξύ ( $\text{HCOOH}$ ), προπιονικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ), βουτυρικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ).

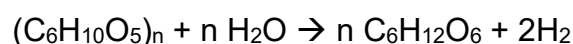
Κάποια από τα ενδιάμεσα προϊόντα, όπως πτητικά οξέα που παράγονται από την Ζύμωση (2) και Αναερόβια οξείδωση (3) των παραπάνω βιοχημικών αντιδράσεων, π.χ. βουτυρικό και προπιονικό οξύ κ.α., οξειδώνονται (4) σε αναερόβιες συνθήκες κυρίως προς οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) και προς υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), διτανθρακικό οξύ ( $\text{HCO}_3^-$ ) ή διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). 21

Το οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), που σχηματίζονται από τις προαναφερόμενες βιοχημικές διεργασίες συνιστούν ουσιαστικά το υπόστρωμα για το σχηματισμό του μεθανίου, είτε μέσω της οξείδωσης (6) του οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (Ακετοκλαστική ή οξικολυτική μεθανογένεση), είτε μέσω της αναγωγής (7) του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) από υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ) (Υδροτροφική ή αναγωγική μεθανογένεση)

## ΥΔΡΟΛΥΣΗ – ΖΥΜΩΣΗ

Στο στάδιο αυτό τα εξωκυτταρικά ένζυμα που παράγονται από τα υδρολυτικά βακτήρια διασπούν την οργανική ύλη σε απλούστερα μόρια. Οι πρωτεΐνες, τα λιπίδια και οι υδατάνθρακες με μεγάλο μοριακό βάρος διασπώνται σε ενώσεις με μικρότερο μοριακό βάρος, που περιλαμβάνουν και τα οξέα. Παράδειγμα αυτής της αντίδρασης είναι η διάσπαση των πολυσακχαρίτων (κυτταρίνη) σε μονοσακχαρίτες (π.χ. γλυκόζη). Επίσης, η διάσπαση των πρωτεϊνών σε πεπτίδια και αμινοξέα, η οποία αναφέρεται συχνά και ως ζύμωση. Προϋπόθεση για την πραγμάτωση της φάσης αυτής είναι η παρουσία ενζύμων που παράγονται από τους μικροοργανισμούς ή μερικές φορές τεχνητή προσθήκη αυτών για την επιτάχυνση της υδρόλυσης. Συνήθως η υδρόλυση αποτελεί την πιο περιοριστική φάση του ρυθμού εξέλιξης της αναερόβιας χώνευσης. (Κομίλης, 2021)

Η βασική βιοχημική εξίσωση της υδρόλυσης έχει ως εξής (Uddin, Wright, 2021):



## ΟΞΕΟΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΟΞΙΚΟΓΕΝΕΣΗ

### i. ΟΞΕΟΓΕΝΕΣΗ

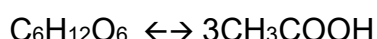
Μετά το στάδιο της υδρόλυσης ακολουθεί το στάδιο της παραγωγής οξέων. Η οξεογένεση αποτελεί την ταχύτερη αντίδραση κατά την αναερόβια χώνευση (Σαρηγιάννης, 2015). Τα προϊόντα της υδρόλυσης, δηλαδή απλά σάκχαρα, αμινοξέα, λιπαρά οξέα και αλκοόλες, μετατρέπονται από βακτήρια σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και σε άλλες ενδιάμεσες οργανικές ενώσεις, όπως αιθανόλη, γαλακτικό οξύ, λιπαρά οξέα βραχείας αλυσίδας (Μακρίδης, Μαρδάνης, 2019).

Τα βακτήρια αυτά είναι επαμφοτερίζοντα (επιβιώνουν και σε αερόβιες και σε αναερόβιες συνθήκες) και αναερόβια, και η ανάπτυξή τους γίνεται σε όξινες συνθήκες. Για την παραγωγή οξικού οξέος, είναι απαραίτητα άνθρακας και οξυγόνο. Το οξυγόνο προέρχεται είτε από διαλυμένο οξυγόνο στην υδατική φάση, είτε από οργανικές ενώσεις που περιέχουν στοιχειακό

οξυγόνο. Με την πλήρη κατανάλωση του οξυγόνου επιτυγχάνονται τελικά οι αναερόβιες συνθήκες, βασική προϋπόθεση για την ανάπτυξη των μεθανογενών βακτηρίων που αναπτύσσονται στο επόμενο στάδιο.

Επίσης αυτά τα βακτήρια ανάγουν ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους σε αλκοόλες, οργανικά οξέα, αμινοξέα, διοξείδιο του άνθρακα και υδροθείο, αντιδράσεις οι οποίες είναι ενδόθερμες, δηλαδή καταναλώνουν ενέργεια. (Κομίλης, 2021)

Οι βασικές βιοχημικές εξισώσεις της οξεογένεσης έχουν ως εξής (Uddin, Wright, 2021):



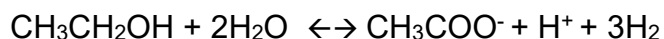
## ii. ΟΞΙΚΟΓΕΝΕΣΗ

Η οξικογένεση θεωρείται πλέον ξεχωριστό στάδιο της αναερόβιας χώνευσης που περιλαμβάνεται στην φάση της οξεογένεσης. Είναι το στάδιο κατά το οποίο οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί αποικοδομούν περαιτέρω το προπιονικό, το n-βουτυρικό και το βαλερικό οξύ, με αποτέλεσμα να παράγεται οξικό οξύ (κύριο οξύ αναερόβιας χώνευσης), διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ). (Σαρηγιάννης, 2015).

Συνεπώς, αποτελεί υποσύνολο της οξεογένεσης. Το αέριο υδρογόνο μάλιστα είναι σημαντικό προϊόν αυτής της διαδικασίας, όμως η υπερβολική παραγωγή του αυξάνει την συγκέντρωσή του στο οργανικό υπόστρωμα και παρεμποδίζεται ο μεταβολισμός των οξικογενών βακτηρίων [Gallert and Winder (2005); Stams and Plugge (2009) ; Angelidaki et al., (2011) ; Christy et al., (2013)].

Τα προϊόντα της οξεογένεσης που δεν είναι δυνατό να καταναλωθούν άμεσα από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, μετατρέπονται από τα οξικογόνα αναερόβια βακτήρια σε μεθανογενή υποστρώματα.

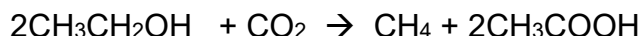
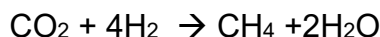
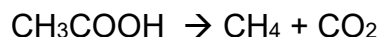
Οι βασικές βιοχημικές εξισώσεις της οξικογένεσης έχουν ως εξής (Uddin, Wright, 2021):





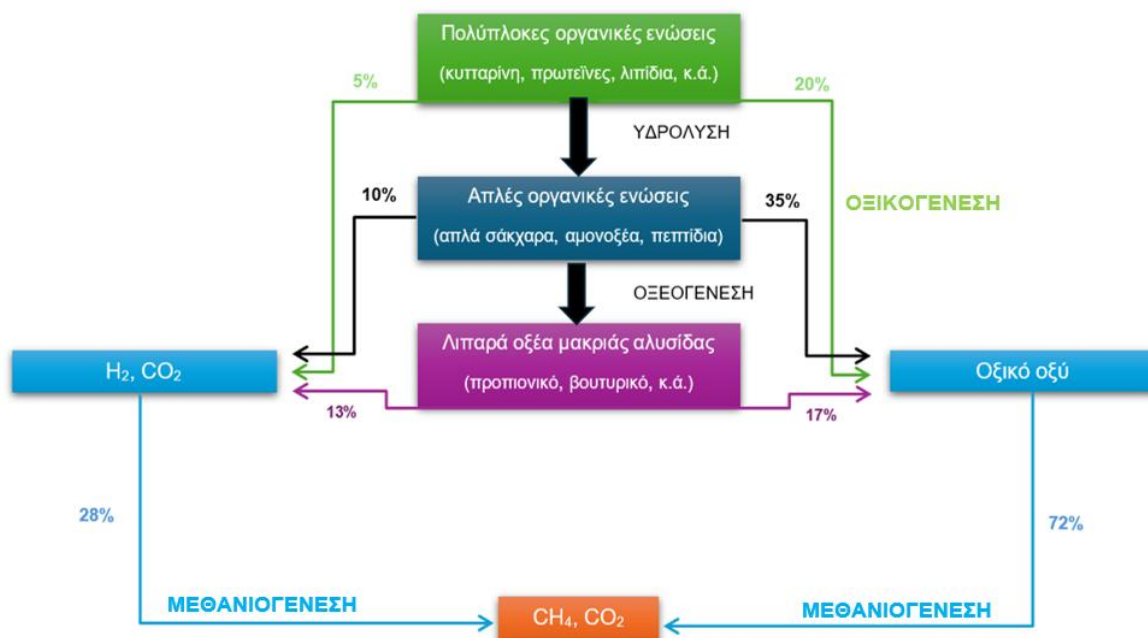
## ΜΕΘΑΝΟΓΕΝΕΣΗ

Στο στάδιο αυτό οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο και διασπούν οξέα χαμηλού μοριακού βάρους για να παράγουν μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Οι αντιδράσεις αυτού του σταδίου έχουν ως εξής:



Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι αυστηρά αναερόβιοι, πολύ ευαίσθητοι στην παρουσία στοιχειακού οξυγόνου και στις μεταβολές περιβαλλοντικών παραγόντων. Ανήκουν στην κατηγορία των «αρχαίων», τα οποία μέχρι πρόσφατα ονομάζονταν αρχαιοβακτήρια διότι θεωρούνταν βακτήρια, σε αντίθεση με τα οξικογενή και οξεογενή βακτήρια.

Το 72% του βιοαερίου παράγεται μέσω του οξικού οξέος από τους ετερότροφους μεθανογενείς μικροοργανισμούς. Το υπόλοιπο 28% μετατρέπεται από την αναγωγή του  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  σε  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  από αυτότροφους μικροοργανισμούς. Παρόλα αυτά, τα μεθανογενή αρχαία που ακολουθούν το πρώτο μονοπάτι (παραγωγή μεθανίου από οξικό οξύ) είναι ευαίσθητα σε υψηλές τιμές αμμωνίας κι έτσι παρεμποδίζεται η παραγωγή βιοαερίου. Επίσης, είναι γενικά ευαίσθητα και στα χαμηλά pH. Πιο συγκεκριμένα, σε τιμές pH κάτω του 6 μειώνεται δραστικά η δραστηριότητά τους, ενώ σε τιμές κάτω του 4 έχουν μηδενική δραστηριότητα. Η βέλτιστη περιοχή pH για την δραστηριότητά τους είναι από 6 έως 8. (Κομίλης, 2021)



Σχήμα 2: Μονοπάτια COD κατά την αναερόβια χώνευση οργανικής ύλης. Τα ποσοστά στα μονοπάτια υποδεικνύουν την πορεία του διαλυτού COD. Τα δύο μονοπάτια στα δεξιά του σχήματος αποτελούν 55% της συνολικής παραγωγής του COD σε οξικό οξύ, ανήκουν πλέον στο ξεχωριστό στάδιο της οξικογένεσης. Οξεογένεση ονομάζουμε το στάδιο της μετατροπής των απλών οργανικών ενώσεων σε λιπαρά οξέα όπως προπιονικό και βουτυρικό.



### 2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την Αναερόβια Χώνευση

Η αναερόβια χώνευση επηρεάζεται από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως:

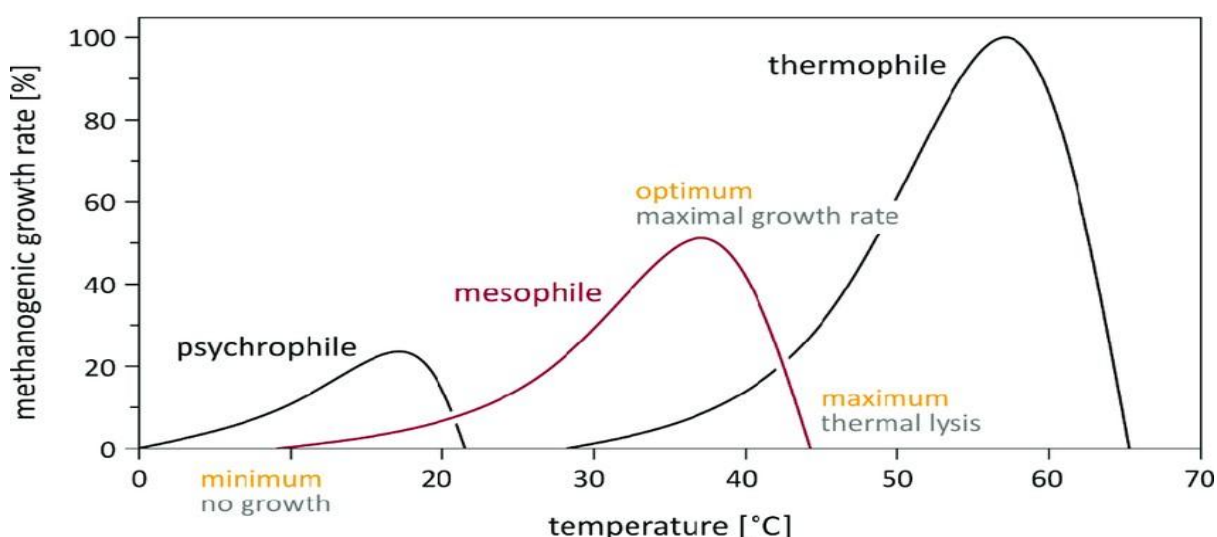
- η θερμοκρασία
- το pH
- η αλκαλικότητα
- τα θρεπτικά στοιχεία
- οι τοξικές ουσίες.

Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν κυρίως το τελευταίο στάδιο της διεργασίας, δηλαδή την μεθανογένεση (Μανιός, Φουντουλάκης, 2009).

#### ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την διαδικασία της μαθανιογένεσης. Διακρίνονται τρεις θερμοκρασιακές περιοχές: η ψυχρόφιλη (<10°C), η μεσόφιλη (15 - 45°C) και η θερμόφιλη (>50°C) (Βακόνδιος, 2009).

Από αυτές τις θερμοκρασιακές περιοχές, βέλτιστες για τη λειτουργία αναερόβιων αντιδραστήρων θεωρούνται η μεσόφιλη και η θερμόφιλη, ανάμεσα στις οποίες οι ρυθμοί των αντιδράσεων μειώνονται λόγω της έλλειψης προσαρμογής των μικροοργανισμών. Ωστόσο, έχουν γίνει αναφορές για λειτουργία αναερόβιων αντιδραστήρων σε θερμοκρασία 15°C. Η λειτουργία τους οφείλεται στην ιδιότητα που έχουν οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί να είναι ανθεκτικοί και να διατηρούν σταθερές τις πρωτεΐνες τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (Μανιός, Φουντουλάκης, 2009).



Σχήμα 3. Επίδραση θερμοκρασίας στο ρυθμό παραγωγής μεθανίου.

Επίσης, η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά και τη φυσική κατάσταση του αντιδραστήρα, όπως το ιξώδες, την επιφανειακή τάση και τις ιδιότητες μεταφοράς μάζας (Παφίτης, 2008).

## pH

Οι αναερόβιες διεργασίες πραγματοποιούνται συνήθως στην περιοχή ουδέτερου pH. Είναι δυνατό να παρουσιαστούν διακυμάνσεις στις τιμές του pH, λόγω της συσσώρευσης όξινων ή βασικών μεταβολικών προϊόντων, όπως είναι τα λιπαρά οξέα ή η αμμωνία αντίστοιχα. Όταν παρεμποδίζονται οι οξικογόνοι ή οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, τα λιπαρά οξέα δεν καταναλώνονται, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται και η συγκέντρωσή τους να αυξάνεται γεγονός που αποτελεί ένα από τα πιο κοινά προβλήματα των αναερόβιων αντιδραστήρων (Μανιός, Φουντουλάκης, 2009). Σημειώνεται επίσης ότι τα μεθανογόνα βακτήρια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στη μείωση του pH από ότι τα ζυμωτικά βακτήρια.

## ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ

Σε περιβάλλοντα με διαφορετική αλκαλικότητα έχουν βρεθεί μεθανογόνοι μικροοργανισμοί. Παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι συγκεντρώσεις πάνω από 0,2 M Na<sup>+</sup> παρεμποδίζουν τη λειτουργία τους και κατ'επέκταση την παραγωγή μεθανίου. (Μανιός, Φουντουλάκης, 2009).

## ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα, για την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών και συνακόλουθα για την παραγωγή μεθανίου, είναι αναγκαία η ύπαρξη κάποιων θρεπτικών συστατικών. Συνήθως τα επίπεδα των βασικών θρεπτικών συστατικών C και N στην τροφοδοσία εκφράζονται με το λόγο COD:N που πρέπει να κυμαίνεται από 400:7 έως 1000:7. Ομοίως ο βέλτιστος λόγος N:P είναι 7:1. Απαραίτητα για τη μεθανογένεση είναι επίσης ορισμένα ιχνοστοιχεία, όπως για παράδειγμα ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το βάριο, ο μόλυβδος, το βολφράμιο, το σελήνιο και το κοβάλτιο (Μανιός, Φουντουλάκης, 2009).

## ΤΟΞΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Η μεθανογένεση είναι δυνατό να παρεμποδιστεί από διάφορες τοξικές ουσίες, όπως είναι:

- το οξυγόνο: είναι τοξικό ακόμα και σε ίχνη για τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα βακτήρια
- η αμμωνία: η συγκέντρωση που παρεμποδίζει την μεθανογένεση κυμαίνεται από 1500 μέχρι 3000 mg/L, ενώ από 4000 mg/L και πάνω η διεργασία αναστέλλεται πλήρως.
- τα πτητικά λιπαρά οξέα: αποτελούν τα πιο σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης και προτείνονται ως παράμετροι ελέγχου της διαδικασίας.
- τα βαρέα μέταλλα: η παρουσία τους σε μικρές συγκεντρώσεις είναι αναγκαία για την λειτουργία πολλών βακτηρίων, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις επιδρούν αρνητικά.
- τα θειούχα και τα θειικά ιόντα: αποτελούν τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης. Συγκεκριμένα, έχει αποδειχτεί ότι για τα μεθανογόνα βακτήρια είναι τοξικά σε συγκεντρώσεις από 200 έως 1500 mg/L. (Μανιός, Φουντουλάκης, 2009)

## 2.2.4 Σύγκριση Αναερόβιας Χώνευσης με Αερόβια Επεξεργασία

Η αναερόβια επεξεργασία διαθέτει αρκετά πλεονέκτηματα έναντι της αερόβιας. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι:

- Παραγωγή βιοαερίου: το πιο σημαντικό πλεονέκτημα έναντι της αερόβιας επεξεργασίας, καθώς συνιστά παραγωγή ενέργειας.
- Υψηλή απόδοση: η αποδοτική απομάκρυνση μπορεί να επιτευχθεί ακόμα και σε υψηλούς ρυθμούς φόρτισης και σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Απλή κατασκευή και λειτουργία.
- Ευελιξία: η αναερόβια επεξεργασία μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί είτε σε μεγάλη είτε σε μικρή κλίμακα.
- Χαμηλές απαιτήσεις σε χώρο
- Χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις
- Χαμηλές απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά και χημικές ουσίες: ειδικά στην περίπτωση των λυμάτων το pH μπορεί να διατηρηθεί σταθερό χωρίς την προσθήκη χημικών ουσιών.
- Χαμηλή παραγωγή ιλύος: λόγω του αργού ρυθμού ανάπτυξης των αναερόβιων βακτηρίων. Η ιλύς είναι σταθεροποιημένη για τελική διάθεση και μπορεί να διατηρηθεί ενεργή για μεγάλα χρονικά διαστήματα, επιτρέποντας της να χρησιμοποιηθεί ως εμβόλιο για την έναρξη λειτουργίας νέων αντιδραστήρων.

Παρόλα αυτά υπάρχουν και κάποιες αδυναμίες της διεργασίας, όπως:

- Μεγάλος χρόνος εκκίνησης: ο ρυθμός ανάπτυξης των μεθανογόνων οργανισμών είναι χαμηλός οπότε η εκκίνηση διαρκεί περισσότερο συγκριτικά την αερόβια επεξεργασία, όταν δεν υπάρχει διαθέσιμο εμβόλιο.
- Παρουσία δυσάρεστων οσμών: μεγάλη συγκέντρωση θειικών αλάτων στην εισροή οδηγεί στην παραγωγή υδρόθειου ( $H_2S$ ) κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Επίσης, απαιτείται κατάλληλος χειρισμός του βιοαερίου για την αποφυγή δυσάρεστων οσμών.
- Απαίτηση μετεπεξεργασίας των αναερόβιων λυμάτων: η απομάκρυνση των οργανικών ουσιών, παθογόνων ουσιών και των θρεπτικών συστατικών είναι ατελής ή ανεπαρκής στην τελική εκροή, χρήζοντας την μετεπεξεργασία των λυμάτων απαραίτητη για να είναι κατάλληλα είτε για απόρριψη είτε για επαναχρησιμοποίηση.
- Ακάθαρτο βιοαέριο: απαιτείται επιπλέον επεξεργασία για τον καθαρισμό του βιοαερίου ώστε να καταστεί κατάλληλο για χρήση. (Chong et al., 2012)

## 2.3 Αναερόβιοι Αντιδραστήρες

### 2.3.1 Ταχύρυθμοι Αναερόβιοι Αντιδραστήρες

Η χρήση ταχύρυθμων αναερόβιων αντιδραστήρων, οι οποίοι διαχωρίζουν την βιομάζα από το υπερκείμενο υγρό, αποτέλεσε σημαντική καινοτομία στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Στις αναερόβιες διεργασίες, το οργανικό φορτίο που μπορεί να επεξεργαστεί το σύστημα δεν καθορίζεται τόσο από το πόσο υλικό υπάρχει, αλλά από τον αριθμό των αναερόβιων βακτηρίων που μπορούν να διασπασουν αυτά τα συστατικά. Στα ταχύρυθμα αναερόβια συστήματα, επιτυγχάνονται υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας με φυσική καθίζηση ή/και ακινητοποίηση της αναερόβιας ιλύος. Τις τελευταίες δεκαετίες, πλήθος τέτοιων αντιδραστήρων έχει εξελιχθεί, όπως Αναερόβια Φίλτρα (Anaerobic Filters, AF), Αναερόβιος Αντιδραστήρας Ανοδικής Ροής (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB), Αντιδραστήρες Ρευστοποιημένης Κλίνης (Fluidized Bed), κ.ά. (Plevri, 2023)

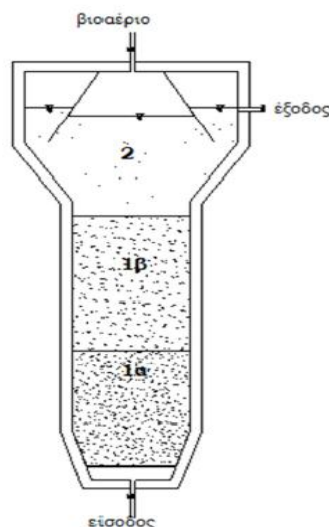
### 2.3.2 Αντιδραστήρας Ανοδικής Ροής (UASB)

Οι αντιδραστήρες αναερόβιας ιλύος ανερχόμενης ροής (UASB) είναι μακράν οι πιο ανθεκτικοί αναερόβιοι αντιδραστήρες υψηλής ταχύτητας για την επεξεργασία λυμάτων και έχουν εγκατασταθεί περισσότεροι από 1000 παγκοσμίως (T. Seintos et al., 2024).

Ο αντιδραστήρας UASB χωρίζεται σε δύο βασικές ζώνες:

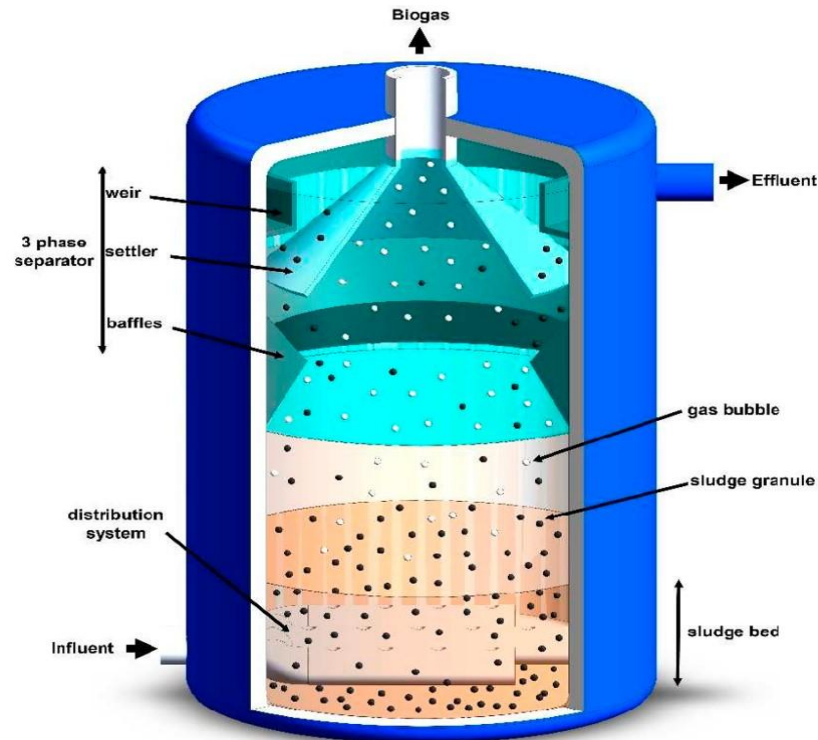
- Ζώνη Χώνευσης, στο κάτω τμήμα του (Sludge blanket, 1α)
- Ζώνη Καθίζησης, στο πάνω τμήμα (Sludge Bed, 1β)

Η εισροή των λυμάτων, γίνεται από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα. Η ταχύτητα ανόδου είναι αρκετά χαμηλή, ώστε να συγκρατείται η συσσωματωμένη ιλύς στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα (1α). Το στρώμα 1β, που βρίσκεται ακριβώς από πάνω, περιέχει μικρότερα συσσωματώματα. Στα δύο αυτά στρώματα πραγματοποιείται η διαδικασία της χώνευσης. (Loupasaki, 2014)



Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση του εσωτερικού ενός αντιδραστήρα UASB

Ο αντιδραστήρας UASB διαθέτει κοκκώδη ή κροκιδωτή ιλύς, συνεπώς δεν απαιτείται μέσο στήριξης. Έχει υψηλή απόδοση απομάκρυνσης COD και ο σχηματισμός στρώματος ιλύος επιτρέπει σύντομο υδραυλικό χρόνο παραμονής και υψηλό χρόνο παραμονής στερεών. Επίσης, οι ανερχόμενες φυσαλίδες του παραγόμενου βιοαερίου εξαλείφουν την ανάγκη ανάμιξης και, συνεπώς, μειώνονται οι ενεργειακές απαιτήσεις.



Σχήμα 5. Αντιδραστήρας UASB

Παρ' όλα αυτά, η εκκίνηση του αντιδραστήρα είναι ευαίσθητη σε απότομες αλλαγές στη θερμοκρασία και στο οργανικό φορτίο. Πιο συγκεκριμένα, σε χαμηλές θερμοκρασίες οι επιδόσεις μειώνονται σημαντικά. Υπάρχει υψηλή συγκέντρωση θειικών και ανάγκη μετεπεξεργασίας για την επίτευξη απομάκρυνσης της οργανικής ύλης και των θρεπτικών συστατικών, καθώς και για το βιοαέριο πριν τη διάθεσή του για χρήση. (Chong et al., 2012)

### 2.3.3 Βιοαέριο

Το βιοαέριο είναι ένα από τα κύρια παραπροϊόντα των αναερόβιων διεργασιών. Αποτελείται από μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), τα οποία βρίσκονται σε αναλογία τρία προς ένα. Η σύσταση του βιοαερίου εξαρτάται από το είδος του υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε, το σύστημα χώνευσης και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Στον παρακάτω πίνακα περιγράφεται η σύσταση του βιοαερίου:

Πίνακας 2: Συστατικά Βιοαερίου

Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
Μεθάνιο	55-75
Διοξείδιο του Άνθρακα	25-45
Υδροθείο	0-1,5
Αμμωνία	0-0,05
Υδρογόνο	Ίχνη
Άζωτο	Ίχνη
Μονοξείδιο του Άνθρακα	Ίχνη

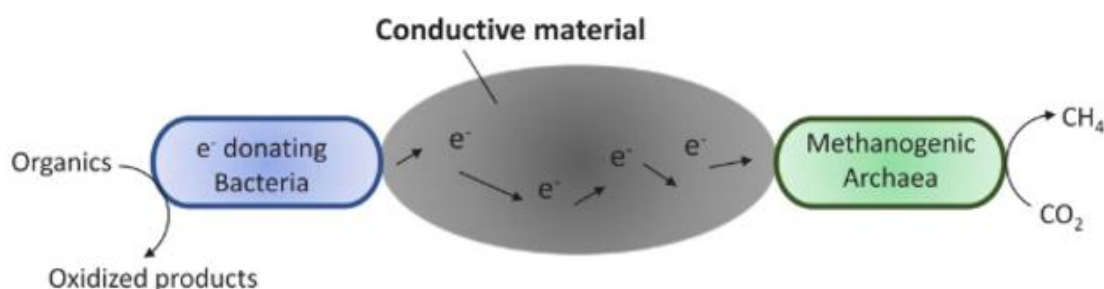
Το βιοαέριο είναι άχρωμο, σχετικά άοσμο, εύλεκτο και μη τοξικό. Ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε μεθάνιο, το βιοαέριο έχει υψηλή ή χαμηλή θερμαντική αξία. (Loupasaki, 2014). Η καύση του δίνει μπλε φλόγα και έχει θερμιδική αξία 4.500-5.000 kcal/m<sup>3</sup> όταν η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο κυμαίνεται από 60-70%. Πριν από διάφορες εφαρμογές είναι αναγκαία η αναβάθμιση του βιοαερίου. Εκτός από τους ρυπαντές του αερίου, πρέπει να αφαιρεθεί και το διοξείδιο του άνθρακα και το αναβαθμισμένο αέριο να έχει περιεκτικότητα μεθανίου περισσότερο από 95% (Τσίγκου, 2020).

## 2.4 ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ (HAY)

### 2.4.1 Επίδραση HAY στην αναερόβια χώνευση /Άμεση Μεταφορά Ηλεκτρονίων Μεταξύ Ειδών

Η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ειδών (DIET) θεωρείται σημαντικός μηχανισμός μεταξύ συντροφικών μικροοργανισμών που συμμετέχουν στην αναερόβια διάσπαση των πτητικών λιπαρών οξέων κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης. Στις κοινότητες DIET, τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από εξωηλεκτρογενείς μικροοργανισμούς μεταφέρονται απευθείας σε μικροοργανισμούς που συλλαμβάνουν ηλεκτρόνια μέσω κυτοχρωμάτων που συνδέονται με τη μεμβράνη, σχηματίζοντας ηλεκτρικές συνδέσεις. (Baek et al., 2018)

Με την προσθήκη ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών στην αναερόβια χώνευση, παρατηρήθηκε αυξημένη παραγωγή μεθανίου με εμπλουτισμό συγκεκριμένων μικροβιακών πληθυσμών. Τα αγώγιμα υλικά δημιούργησαν ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ *Geobacter* και *Methanosaeta* species. (Park et al., 2018)



Σχήμα 6: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της Άμεσης Μεταφοράς Ηλεκτρονίων Μεταξύ Ειδών.

### 2.4.2 Άνθρακας

Ο άνθρακας συναντάται παντού στη φύση. Είναι κυρίαρχο στοιχείο της ζωής και για αυτό έχει υπάρξει ως επίκεντρο ερευνών για πολλά χρόνια. (Θώμου, 2021) Ανήκει στην IV ομάδα του περιοδικού πίνακα και έχει ατομικό αριθμό 6. Λόγω των τεσσάρων υβριδισμένων τροχιακών του έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει ισάριθμους χημικούς δεσμούς με άλλα στοιχεία, σχηματίζοντας τις οργανικές ενώσεις. Ο άνθρακας παρουσιάζει διάφορες αλλοτροπικές μορφές, οι οποίες είναι πολύ σταθερές χημικά και απαιτούν υψηλή θερμοκρασία για να αντιδράσουν με το οξυγόνο ή άλλα στοιχεία και ενώσεις. (Μιχαλοπούλου, 2022)

### 2.4.3 Αλλοτροπικές μορφές

Ο άνθρακας σχηματίζει ποικίλες αλλοτροπικές μορφές. Η ιδιότητα του σχηματισμού ποικίλων αλλοτροπικών μορφών δεν είναι αποκλειστικό βασικό χαρακτηριστικό του άνθρακα, αλλά και όλων των στοιχείων της τέταρτης ομάδας του περιοδικού πίνακα.

Κάποιες από τις πιο γνωστές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι:

- Το διαμάντι: το πιο σκληρό στοιχείο στη φύση, κατέχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα και είναι ηλεκτρικός μονωτής.
- Ο γραφίτης: αποτελείται από συνδεδεμένα άτομα άνθρακα, με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν εξαγωνικά επίπεδα δίκτυα σε μορφή στρωμάτων, τα οποία στοιχίζονται μεταξύ τους παράλληλα με δεσμούς Van Der Waals. Επίσης, είναι διάφανο, χημικά αδρανές και καλός αγωγός ηλεκτρισμού.
- Τα φουλερένια: κλειστές συμπαγείς σφαιρικές δομές που απαρτίζονται από ένα συνδυασμό πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων σε σχήμα μπάλας ποδοσφαίρου.
- Οι νανοσωλήνες άνθρακα: κυλινδρικά μακρομόρια από εξάγωνα άνθρακα, τα οποία σχηματίζονται θεωρητικά όταν ένα γραφίτικό φύλλο αναδιπλώνεται. Είναι πάρα πολύ ανθεκτικό υλικό και μπορεί να είναι μεταλλικοί, δηλαδή αγωγοί ή ημιαγωγοί του ηλεκτρισμού.

Άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι το γραφένιο, οι ίνες άνθρακα, τα νανοδιαμάντια, ο άμορφος άνθρακας κ.ά. (Χάσκου, 2024)

### 2.4.4 Πορώδεις άνθρακες

Τα υλικά πορώδους άνθρακα παρουσιάζουν ραγδαία ανάπτυξη τις τελευταίες δεκαετίες, καθώς κατέχουν πλέον σημαντική θέση ανάμεσα στα άλλα πορώδη υλικά. Τα υλικά αυτά εμφανίζουν ιδιότητες, όπως υψηλή χημική σταθερότητα, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς και χαμηλό κόστος. Αυτό οφείλεται στην εκμετάλλευση των φυσικών πόρων, όπως η βιομάζα. Η βιομάζα, που μετατρέπεται για τη σύνθεση τεχνητών πορώδων ανθράκων, προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως το άμυλο, το στέλεχος ρυζιού κ.ά.

Τα πορώδη υλικά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα την οργάνωση των πόρων τους:

- Πορώδη υλικά με οργανωμένους πόρους
- Πορώδη υλικά χωρίς οργανωμένους πόρους. (Μιχαλοπούλου, 2022)



### Ιεραρχημένος πορώδης άνθρακας

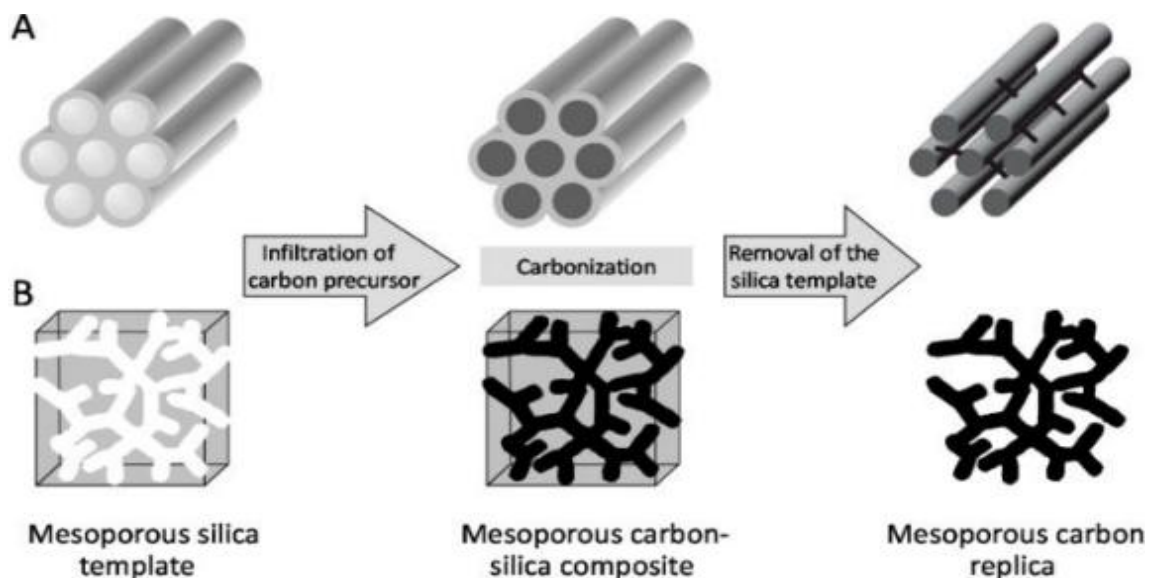
Μια σημαντική κατηγορία πορώδων ανθράκων είναι οι ιεραρχημένοι άνθρακες. Με χρήση εκμαγείων, έχουν ιδιαίτερη απήχηση την τελευταία δεκαετία, ειδικά στις εφαρμογές ενέργειας. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από οργανωμένους πόρους διαφορετικών διαμέτρων. Λόγω αυτής της ιδιότητας, είναι ικανοί να βελτιώσουν τη δραστηριότητα και το ρυθμό της αντίδρασης σε ποικίλες εφαρμογές, χάρη της συνεργασίας μικρο-, μέσο- και μακρο-πόρων.

Πιο συγκεκριμένα, οι μικροπόροι προσφέρουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, οι μεσοπόροι συμβάλλουν στην ενίσχυση της μεταφοράς μάζας λόγω μικρής αντίστασης και τέλος, οι μακροπόροι δρουν ως δραστικά μέσα αποθήκευσης και επισπεύδουν τις διόδους μεταφοράς μάζας. (Μιχαλοπούλου, 2022)

### Μέθοδοι σύνθεσης

Για τη σύνθεση των ιεραρχημένων πορώδων ανθράκων υπάρχουν διάφορες μέθοδοι, μεταξύ των οποίων είναι η δημιουργία εκμαγείου, ο συνδυασμός εκμαγείου/ενεργοποίησης και χωρίς εκμαγείο. Η πρώτη μέθοδος είναι η πιο διαδεδομένη για το σχεδιασμό και την κατασκευή των ιεραρχημένων πορώδων ανθράκων. Οι κατηγορίες είναι οι εξής:

- Μέθοδος Σκληρού Εκμαγείου (Hard Template Method): με τη χρήση στερεού εκμαγείου, συνήθως μεσοπορώδης σίλικα. Στο πρώτο στάδιο, η πηγή άνθρακα εισχωρεί στο εσωτερικό των πόρων του εκμαγείου και στη συνέχεια απομακρύνεται το εκμαγείο με θερμική κατεργασία. Στο δεύτερο στάδιο, κατά τη θερμική κατεργασία οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται ενδεχομένως είναι υψηλές, χωρίς να καταρρεύσει η δομή και τα συντιθέμενα υλικά πιθανώς να εμφανίσουν υψηλή κρυσταλλικότητα. Επίσης, αποτελεί μια πιο στοχευμένη προσέγγιση για την κατασκευή ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα με συγκεκριμένο μέγεθος πόρων.



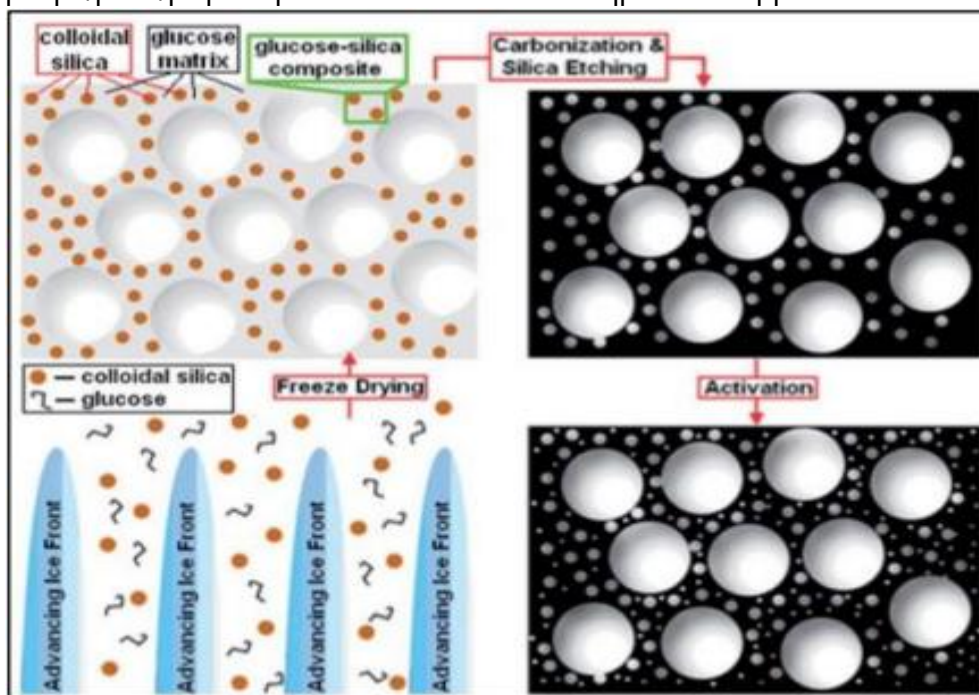
Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου σκληρού εκμαγείου

- Μέθοδος Μαλακού Εκμαγείου (Soft Template Method): πιο εύκολη τεχνική, η πιο βασική για τη σύνθεση μεσοπορώδων υλικών οργανωμένης δομής. Χρησιμοποιούνται οργανικές τασιενεργές ενώσεις ως εκμαγεία για τη σύνθεση οργανωμένων εξαγωνικών



ή κυβικών οργανοανθράκων πρόδρομων υλικών. Στη συνέχεια, μετά την απομάκρυνση των εκμαγείων, είναι δυνατή η σύνθεση οργανωμένης διάταξης πόρων του μεσοπορώδους υλικού.

- Μέθοδος Εκμαγείου Πάγου (Ice Template Method): νέα συνθετική μέθοδος, τροποποιημένη προσέγγιση του Hard Templating. Οι συντιθέμενοι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες διαθέτουν μεγάλες επιφάνειες, μεγάλους όγκους ενδεικτικά 2096 m<sup>2</sup> /g και 11,4 cm<sup>3</sup> /g, αντίστοιχα και η δημιουργία και ο συντονισμός των μακρο/μέσο/μικροπορώδων αποτελεί το πιο σημαντικό κομμάτι.



Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της μεθόδου ice templating

Αρχικά, σχηματίζονται κρύσταλλοι πάγου, οι οποίοι αφήνουν μεγάλους πόρους. Μετά το υλικό ανθρακοποιείται, χωρίς να χάσει τους πόρους αυτούς. Με NaOH αφαιρείται το πυρίτιο, ανοίγουν μεσοπόροι. Με CO<sub>2</sub> ανοίγουν μικροπόροι. Έτσι δημιουργείται ένα υλικό με τρεις τύπους πόρων – μικρούς, μεσαίους, μεγάλους. Είναι ελεγχόμενο, ευέλικτο, ρυθμιζόμενο και πολύ χρήσιμο ως υπερπυκνωτές και κυψέλες καυσίμου.

### Freeze drying

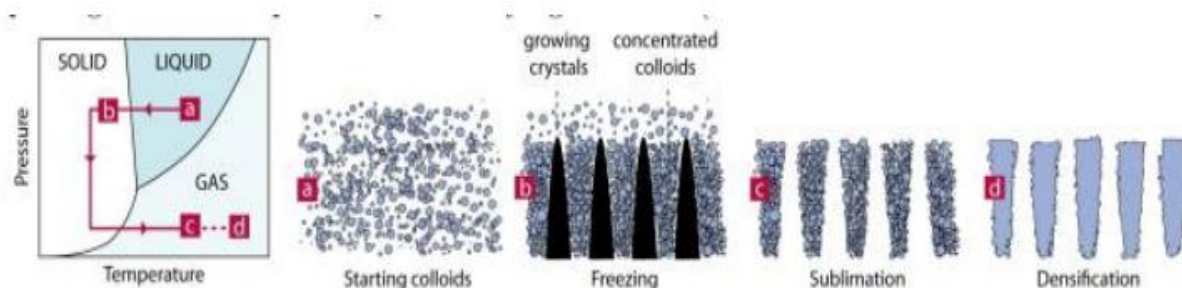
Η μέθοδος freeze drying χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ιεραρχημένων πορώδων ανθράκων, δηλαδή υλικών που διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια και όγκο πόρων. Το σημαντικό είναι ότι οι πόροι δεν είναι όλοι ίδιοι, δηλαδή συνυπάρχουν μικρο-, μεσο- και μακρο-πόροι, οι οποίοι μπορούν να προσαρμοστούν ανάλογα με τις ανάγκες. Αυτό καθιστά τα HPCs εξαιρετικά ευέλικτα και κατάλληλα για εφαρμογές όπως η αποθήκευση ενέργειας.

Η διαδικασία ξεκινά με το πάγωμα του μείγματος σε υγρό άζωτο. Σε αυτό το στάδιο, τα νανοσωματίδια πυριτίου και τα μόρια σουκρόζης «διώχνονται» από τους σχηματιζόμενους κρυστάλλους πάγου. Στη συνέχεια, ο λυοφιλοποιητής αφαιρεί το νερό με εξάχνωση· με την απομάκρυνση των κρυστάλλων πάγου, δημιουργούνται μεγάλοι πόροι (μακροπόροι) μέσα στο υλικό.

Το υλικό, στη συνέχεια, υποβάλλεται σε ανθρακοποίηση, δηλαδή θερμαίνεται ώστε να μετατραπεί σε άνθρακα. Οι μεγάλοι πόροι παραμένουν άθικτοι ακόμη και μετά την πυρόλυση, κάτι που εξασφαλίζει σταθερή δομή.

Το επόμενο βήμα είναι η κατεργασία με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Το διάλυμα αυτό «χαράζει» το υλικό, αφαιρώντας τα νανοσωματίδια πυριτίου που είχαν εγκλωβιστεί στη δομή. Με αυτόν τον τρόπο ανοίγουν νέοι πόροι μεσαίου μεγέθους (μεσοπόροι), οι οποίοι έρχονται να προστεθούν στους ήδη υπάρχοντες μακροπόρους.

Έτσι, στο τέλος έχουμε ένα υλικό με πολυεπίπεδο πορώδες: μεγάλους, μεσαίους και μικρούς πόρους, κατανεμημένους σε μια ενιαία δομή. Αυτή η ιεραρχική αρχιτεκτονική είναι που δίνει στους πορώδεις άνθρακες την ξεχωριστή τους συμπεριφορά και την αξία τους σε τεχνολογίες όπως οι υπερπυκνωτές ή οι κυψέλες καυσίμου. (Χάσκου, 2024)



Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση των βασικών βημάτων της μεθόδου freeze drying για τη σύνθεση ιεραρχημένων πορώδων ανθράκων (HPCs). Τα τέσσερα βήματα ακολουθούν τη φορά των δεικτών του ρολογιού αρχίζοντας από κάτω αριστερά.

#### 2.4.4 Ενεργός Άνθρακας

Αγώγιμα υλικά βασισμένα στον άνθρακα έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί για να ενεργοποιήσουν το φαινόμενο DIET για την παραγωγή μεθανίου. Γενικά, αυτά τα υλικά έχουν υψηλή αγωγιμότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια για διευκόλυνση των αντιδράσεων και υψηλή ανθεκτικότητα έναντι της διάβρωσης. Σε αυτά τα υλικά περιλαμβάνεται και ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (Granular Activated Carbon, GAC). Ο GAC έχει συχνά χρησιμοποιηθεί ως αγωγίμο υλικό που υποβοηθά το DIET, αφού μπορεί να τοποθετηθεί εύκολα στους αντιδραστήρες, έχει σχετικά μεγάλη επιφάνεια επαφής, η οποία διευκολύνει τη σύνδεση μικροοργανισμών και την προσρόφηση πιθανών τοξικών για τη μεθανογένεση ουσιών. Στην πράξη, χρησιμοποιείται GAC με κόκκους διαμέτρου 0.8 - 2.4 mm. Το μέγεθος αυτό, επιτρέπει την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του GAC ευκολότερα στους αντιδραστήρες (για παράδειγμα με φυσική καθίζηση) από αγώγιμα υλικά μικρότερης διαμέτρου (Park, 2018)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

### 3.1 Αστικά Λύματα

Τα λύματα με τα οποία τροφοδοτούνταν ο αντιδραστήρας συλλέγονταν από την είσοδο της μονάδας βιολογικού καθαρισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα χαρακτηριστικά τους κατά τη διάρκεια του πειράματος παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων κατά τη διάρκεια του πειράματος.

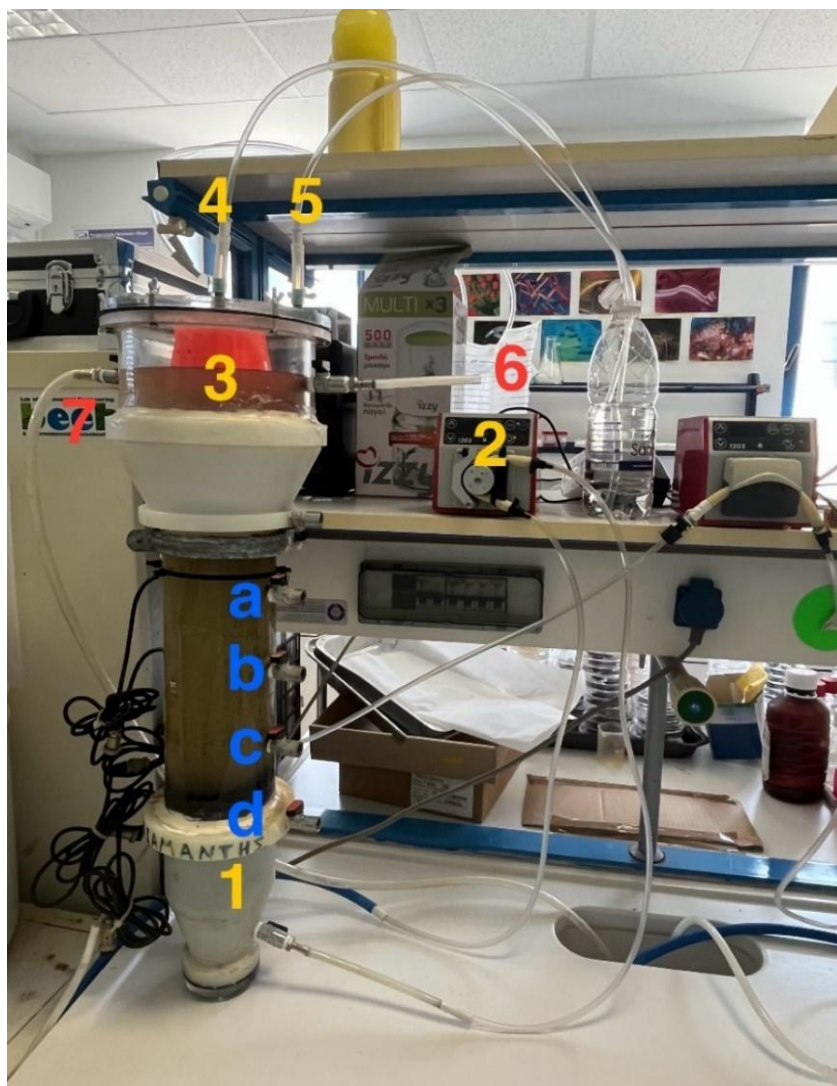
Παράμετρος	Μέση τιμή και τυπική απόκλιση
pH	7.1 ± 0.3
COD ολικό (mg/L)	417 ± 308
COD διαλυτό (mg/L)	192 ± 82
TP (mg/L)	11 ± 3

### 3.2 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από ένα αναερόβιο αντιδραστήρα ανοδικής ροής, περίπου 6,5 λίτρων, κατασκευασμένο από PVC και πλέξιγκλας. Το ύψος του αντιδραστήρα ήταν 70 cm και το ύψος της στάθμης ήταν στα 65 cm. Ο αντιδραστήρας και το δοχείο με τα λύματα, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος βρίσκονταν σε θερμοκρασίες ανάμεσα σε 25°C και 30°C, δηλαδή σε ψυχρόφιλες συνθήκες.

Ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν από το κάτω μέρος (1) με την βοήθεια περισταλτικής αντλίας (2), η οποία αντλούσε τα αστικά λύματα από το πλαστικό δοχείο 75 λίτρων. Για τη δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκαν τρεις από τους τέσσερις εξόδους εγκατεστημένοι στο πλάι του αντιδραστήρα (a, b, c, d).

Στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα και συγκεκριμένα στην εσωτερική πλευρά του καπακιού προσαρμόστηκε ένας αντεστραμμένος κώνος (3), με σκοπό την αποφυγή αφρισμού της λάσπης και την πιο εύκολη συλλογή του παραγόμενου βιοαερίου και είχε το ρόλο του διαχωριστή φάσεων. Επίσης, στην κορυφή του αντιδραστήρα έγιναν ανοίγματα, ένα στο κέντρο του κώνου και ένα έκκεντρα εκτός του κώνου (4, 5). Και στα δύο ανοίγματα προσαρτήθηκαν σωληνάκια που στο άλλο άκρο τους κατέληγαν σε πλαστικούς ασκοειδείς περιέκτες 2 λίτρων (6). Στο πλάι του αντιδραστήρα, σε ύψος ίσο με το ύψος της στάθμης, υπήρχε έξοδος, με προσαρτημένο σωλήνα που κατέληγε στην αποχέτευση (7), μέσω του οποίου πραγματοποιούνταν η εκροή του υπερκείμενου υγρού.



Σχήμα 10. Πειραματική Διάταξη 1: Εισροή αντιδραστήρα UASB, 2: περισταλτική αντλία τροφοδοσίας, 3: Ανεστραμμένος κώνος, 4,5: έξοδοι βιοαερίου, 6: συλλογή βιοαερίου, 7: Εκροή αντιδραστήρα UASB

Το πείραμα διεξήχθη σε τρεις φάσεις, κατά τις οποίες το πειραματικό πρωτόκολλο παρέμεινε το ίδιο. Στην πρώτη φάση το σύστημα λειτούργησε χωρίς εντατική παρακολούθηση με σκοπό τον εγκλιματισμό και την ανάπτυξη της βιομάζας στον αντιδραστήρα (2 μήνες). Στην δεύτερη φάση, ο αντιδραστήρας λειτούργησε ξανά συνεχώς με την τροφοδοσία των αστικών λυμάτων και πραγματοποιούνταν τακτικές αναλύσεις της ποιότητας της εισροής και της εκροής. Στην τρίτη φάση, η τροφοδοσία παραμένει η ίδια και μετρούνται οι ίδιες παράμετροι, όμως στον αντιδραστήρα προστίθενται GAC σε συγκέντρωση 10 g/L.

## 3.2 Πειραματικό Πρωτόκολλο

### 3.2.1 Ρύθμιση περισταλτικής αντλίας

Αρχικά, για τη ρύθμιση της αντλίας χρησιμοποιήθηκε η ταχύτητα ανόδου, η οποία υπολογίζεται ως η παροχή εισροής ως προς το εγκάρσιο εμβαδόν του αντιδραστήρα.

Δηλαδή:

$$u = \frac{Q}{A} ,$$

Όπου

$u$  : η ταχύτητα ανόδου

$Q$  : η παροχή εισροής

$A$ : η επιφάνεια εγκάρσιας διατομής

Επιλέχθηκε, για πρακτικούς λόγους, ταχύτητα ανόδου  $u = 0.1 \frac{m}{h}$  και υπολογίστηκε η επιφάνεια της εγκάρσιας διατομής  $A = 0,00785 m^2$ . Με τα δεδομένα αυτά, η παροχή εισροής:

$$Q = u * A = 0.1 \frac{m}{h} * 0.00785 m^2 = 0.000785 \frac{m^3}{h} = 0.785 \frac{L}{h}$$

Άρα, στην εικοσιτετράωρη λειτουργία της αντλίας θα εισέρχονται στον αντιδραστήρα:

$$V = Q * 24 h = 0.785 \frac{L}{h} * 24 h = 18.8 L$$

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο υδραυλικός χρόνος παραμονής  $\tau$  (Hydraulic Retention Time, HRT):

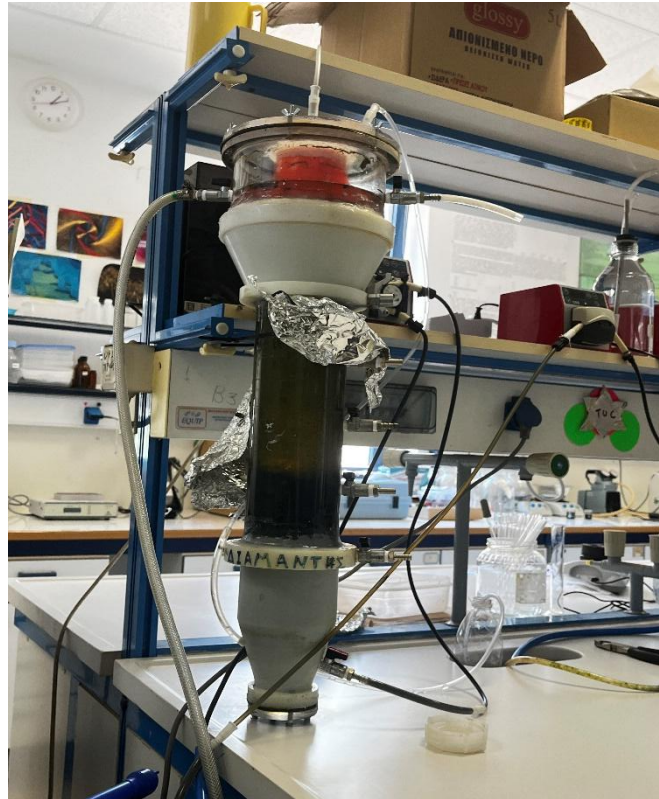
$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{18.8 L}{0.785 \frac{L}{h}} = 24 h$$

Με ρυθμό εισροής  $Q = 18.8 \frac{L}{d} \cong \frac{40 ml}{3 min}$  και με δοκιμές ρυθμίστηκε η ταχύτητα περιστροφής της αντλία στα 25 rpm. Η ταχύτητα αυτή παρέμεινε σταθερή μέχρι το πέρας του πειράματος.



### 3.2.2 Εκκίνηση Λειτουργίας

Στη συνέχεια, προστέθηκε στον αντιδραστήρα ιλύς από αναερόβιο χωνευτή της Μονάδας Βιολογικού Καθαρισμού Χανίων. Στη συνέχεια, τέθηκε σε λειτουργία η περισταλτική αντλία για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα με τα λύματα. Κατά τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα, η ποσότητα της ιλύος αυξανόταν.



Σχήμα 11: Στην αριστερή εικόνα, ο αντιδραστήρας UASB μετά την προσθήκη ιλύς και πριν την έναρξη της περισταλτικής αντλίας. Στην δεξιά εικόνα, ο αντιδραστήρας λίγο πριν το τέλος του πειράματος.

### 3.2.3 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία λάμβανε χώρα δύο με τρεις φορές την εβδομάδα. Τα δείγματα συλλέγονταν από τις εξόδους-κρουνοί στο πλάι του αντιδραστήρα σε τρία σημεία, ως εξής:

- Δείγμα από την εκροή (effluent)
- Δείγμα από το μεσαίο τμήμα στο ύψος των 35cm (middle)
- Δείγμα από το κάτω τμήμα, σε ύψος κάτω από τη στάθμη της ιλύος (bottom).

Τα δείγματα συλλέγονταν σε δοχεία ζέσεως και ακολουθούσε μέτρηση των βασικών παραμέτρων.

Επίσης, μία φορά την εβδομάδα λάμβανε χώρα δειγματοληψία από το δοχείο που περιήχε τα λύματα για την τροφοδοσία του UASB. Το δείγμα συλλεγόταν με τη βοήθεια ηλεκτρικού αναρροφητήρα πιπέτας σε ποτήρι ζέσεως, με σκοπό τη μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD.

### 3.2.4 Μέτρηση Βασικών Παραμέτρων των Λυμάτων

Οι βασικές παράμετροι που μετρήθηκαν στο πλαίσιο του πειράματος ήταν το pH του υπερκείμενου υγρού (εκροή), το ολικό COD στην εκροή, το διαλυτό COD στα τρία σημεία δειγματοληψίας και ο όγκος του παραγόμενου βιοαερίου.

#### Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH του δείγματος της εκροής έγινε με τη βοήθεια πολύμετρου-πεχάμετρου EDGE (κατασκευαστή HANNA INSTRUMENTS). Για την πραγματοποίηση της μέτρησης, αρχικά, τιθόταν σε λειτουργία το πολύμετρο. Στη συνέχεια, αφαιρούνταν το ηλεκτρόδιο από το προστατευτικό του και ξεπλενόταν καλά με απιονισμένο νερό. Έπειτα, βυθιζόταν στο δείγμα και η μέτρηση λαμβανόταν μετά τη σταθεροποίηση της τιμής στην οθόνη του οργάνου. Ακολουθούσε δεύτερο ξέπλυμα του ηλεκτροδίου με απιονισμένο νερό, ώστε να ληφθεί και δεύτερη μέτρηση. Τέλος, το ηλεκτρόδιο τοποθετούνταν πάλι στο προστατευτικό έπειτα από καλή πλύση.



Σχήμα 12: Πολύμετρο EDGE

#### Μέτρηση COD

Για τη μέτρηση του COD χρησιμοποιήθηκε έτοιμο kit (NANOCOLOR COD160, Macherey Nagel). Η διαδικασία είχε ως εξής:

- Καλή ανάδευση του φιαλιδίου ώστε να επαναδιαλυθεί το ίζημα που περιέχει.
- Προσθήκη 2 ml δείγματος και καλή ανακίνηση.
- Τοποθέτηση φιαλιδίου σε φούρνο επώασης στους 160°C για 30 λεπτά.
- Μετά το πέρας των 30 λεπτών, αφαιρούνται τα φιαλίδια από το φούρνο για να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Μία ανακίνηση 10 λεπτά μετά την αφαίρεση των φιαλιδίων.
- Τοποθέτηση φιαλιδίων στο φωτόμετρο NANOCOLOR.
- Λήψη τιμής συγκέντρωσης.



Σχήμα 13: Tube Test NANOCOLOR COD160



Για τη μέτρηση του ολικού COD λαμβάνεται η ποσότητα των 2 ml από το υπό ανάδευση δείγμα. Ολικό COD μετρήθηκε για το δείγμα στην εκροή και για τα λύματα τροφοδοσίας.

Τα δείγματα προκειμένου να μετρηθεί το διαλυτό COD προετοιμάζονταν ως εξής:

- Με τη βοήθεια αυτόματης πιπέτας σταθερού όγκου 1 ml, μεταφερόταν ποσότητα 2 ml σε φιαλίδιο erendorff.
- Το φιαλίδιο, έπειτα, τοποθετούνταν σε φυγόκεντρο για 5 λεπτά στις 15.000 στροφές.
- Μεταφορά του υπερκείμενου υγρού στο φυαλίδιο με το αντιδραστήριο.

Λόγω περιορισμένου εύρους τιμών συγκέντρωσης, παρατηρήθηκε μετά από δοκιμές ότι απαιτούνται αραιώσεις στα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, για το ολικό COD πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:10, δηλαδή 200μL δείγματος υπό ανάδευση και 1800μL νερού. Αντίστοιχα, για το διαλυτό πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:2, δηλαδή 1ml φυγοκεντρίμενου δείγματος και 1ml νερού. Η αραιώση γινόταν μέσα στο φιαλίδιο με το αντιδραστήριο, με προσθήκη πρώτα της ποσότητας του νερού κι έπειτα της ποσότητας του δείγματος.





Σχήμα 14: Φούρνος χώνευσης

Στα αποτελέσματα, οι τιμές COD παρουσιάζονται μετά την αναγωγή τους στις πραγματικές τιμές.

#### Μέτρηση Ολικών Στερεών, Total Solids(TS)

Για τη μέτρηση των TS, αρχικά, τοποθετούνται οι άδειες αλουμινένιες φόρμες σε φούρνο στους  $105^{\circ}\text{C}$  για 2-3 ώρες για την αφαίρεση πιθανής υγρασίας από το υλικό. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, αριθμούνται με 1, 2, 3 αντίστοιχα για τα τρία σημεία δειγματοληψίας (effluent, middle, bottom). Στη συνέχεια με τη βοήθεια ζυγού, ζυγίζονται οι φόρμες ενώ είναι άδειες. Έπειτα, σε κάθε φόρμα τοποθετείται ποσότητα δείγματος (10ml) αντίστοιχα με την αρίθμησή τους. Οι φόρμες καλύπτονται με αλουμινόχαρτο και τοποθετούνται ξανά στο φούρνο στους  $105^{\circ}\text{C}$  για 2-3 μέρες, δηλαδή μέχρι να γίνει πλήρης εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας. Τέλος, ζυγίζονται οι φόρμες με τα αφυδατωμένα στερεά και υπολογίζεται η διαφορά του βάρους της φόρμας, δηλαδή η μάζα των ολικών στερεών.



Σχήμα 15: Ζυγός ακριβείας (Kern ADB 200-4 Analytical balance)

Στα αποτελέσματα, οι τιμές έχουν αναχθεί στον όγκο του αντιδραστήρα.

#### Μέτρηση Όγκου Παραγόμενου Βιοαερίου και Υπολογισμός Ρυθμού Παραγωγής

Το βιοαέριο το οποίο παράγεται, συλλέγεται σε πλαστικούς ασκώδεις περιέκτες των 2 λίτρων. Η μέτρηση του όγκου του βιοαερίου γινόταν όταν ο περιέκτης ήταν γεμάτος, δηλαδή όταν είχαν παραχθεί 2 λίτρα βιοαερίου. Στη συνέχεια, υπολογιζόταν ο ρυθμός παραγωγής διαιρώντας την ποσότητα του βιοαερίου που είχε παραχθεί με το πλήθος των ημερών που είχαν παρέλθει από το τελευταίο άδειασμα του περιέκτη. Για παράδειγμα στις 26/05/2025, ημέρα 68 του πειράματος, έγινε άδειασμα του κεντρικού περιέκτη. Από το τελευταίο άδειασμα στις 19/05/2025, ημέρα 61, είχαν παρέλθει ουσιαστικά 6 μέρες. Άρα ο ρυθμός παραγωγής του βιοαερίου θα είναι:  $Q_{biogas} = \frac{2\text{ L}}{6\text{ days}} = 0.33 \frac{\text{L}}{\text{day}}$ . Αντίστοιχα, στα αποτελέσματα παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του βιοαερίου.

### 3.2.5 Προσθήκη Ηλεκτρικά Αγώγιμων Υλικών (HAY)

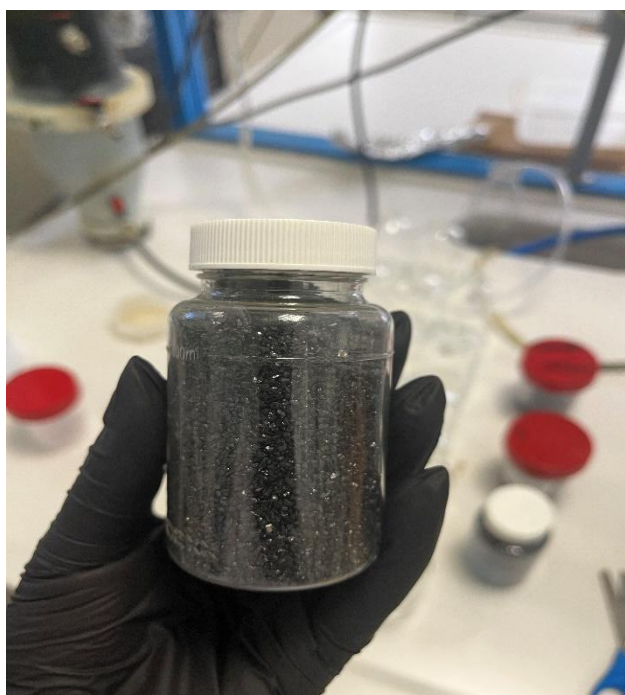
Στη δεύτερη φάση του πειράματος έγινε η προσθήκη των ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών. Χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας, και συγκεκριμένα σε κοκκώδη μορφή GAC (Granular Activated Carbon), με αναλογία 10 g GAC ανά λίτρο του αντιδραστήρα.

Για την προσθήκη, ήταν απαραίτητο να ανοιχθεί το πάνω καπάκι του αντιδραστήρα και την αφαίρεση κομματιών του υλικού που επέπλεε για την αποφυγή έμφραξης της εξόδου-κρουνού της εκροής.

## 3.3 Δοκιμές Μέτρησης Βιοχημικά Μεθανογόνου Δυναμικού (Biochemical Methane Potential Tests, BMP)

Στα πλαίσια του πειράματος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μέτρησης του βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού με την προσθήκη δύο διαφορετικών ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών (HAY) σε συγκεντρώσεις 5 gr/L και 10 gr/L και συγκεκριμένα πορώδους άνθρακα από υπολείμματα μπανάνας (BPC) και κοκκώδη ενεργού άνθρακα (GAC). Το πείραμα διεξάχθηκε με τριπλές επαναλήψεις. Πραγματοποιήθηκαν δηλαδή τριπλές μετρήσεις για κάθε συγκέντρωση των αγώγιμων υλικών για τον υπολογισμό του αθροιστικά παραγόμενου βιοαερίου ανά γραμμάριο στερεών του υποστρώματος.

### 3.3.1 Ενεργός Άνθρακας και HAY



Σχήμα 16: Στα αριστερά, δοχείο με τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC). Στα δεξιά, ο πορώδης άνθρακας (BPC).

### 3.3.2 Πειραματική Διαδικασία

Τα στερεά του υποστρώματος υπολογίστηκαν με τον ίδιο τρόπο με τον οποίο υπολογίστηκαν τα Ολικά Στερεά (TS). Έγινε διπλή μέτρηση για το υπόστρωμα και για το εμβόλιο των μικροοργανισμών. Στη συνέχεια, έγινε αναγωγή των τιμών στον περιεχόμενο όγκο στα φιαλίδια (20 ml).

Στα φιαλίδια προστέθηκαν με τη βοήθεια αυτόματης πιπέτας:

- Η πρώτη ύλη (υπόστρωμα)
- Το εμβόλιο μικροοργανισμών
- Τα θρεπτικά συστατικά

Έπειτα, υπολογίστηκε η ποσότητα των HAY που θα προστεθεί στα 60ml των φιαλίδιων για να επιτευχθούν οι συγκεντρώσεις που θα μελετηθούν. Για την συγκέντρωση 5 g/L προστέθηκαν 0.3 g στα 60 ml και αντίστοιχα για τα 10 g/L προστέθηκαν 0,6 g.



Σχήμα 17: Τα φιαλίδια που χρησιμοποιήθηκαν για τα BMP Tests, πριν συμπληρωθούν με το περιεχόμενό τους

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ζυγού, ζυγίστηκε η ποσότητα των ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών και έγινε η προσθήκη στα φυαλίδια.

Τα φυαλίδια που χρησιμοποιήθηκαν αριθμήθηκαν ως εξής:

1. Φυαλίδια **A, B** (τυφλά διαλύματα):  
0,3g NaHCO<sub>3</sub>  
20 ml υποστρώματος  
6 ml θρεπτικού διαλύματος
2. Φυαλίδια **1, 2, 3**:  
0,3g NaHCO<sub>3</sub>  
20 ml υποστρώματος  
20 ml εμβολίου μικροοργανισμών  
6ml θρεπτικού διαλύματος  
Χωρίς προσθήκη HAY
3. Φυαλίδια **4, 5, 6**:  
0,3g NaHCO<sub>3</sub>  
20 ml υποστρώματος  
20 ml εμβολίου μικροοργανισμών  
6ml θρεπτικού διαλύματος  
0,3g HAY
4. Φυαλίδιο **7**:  
0,3g NaHCO<sub>3</sub>  
20 ml υποστρώματος  
20 ml εμβολίου μικροοργανισμών  
6ml θρεπτικού διαλύματος  
0,6 g HAY

**ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ:** Τα φυαλίδια **8** και **9**, τελικά δεν χρησιμοποιήθηκαν καθώς η διαθέσιμη ποσότητα των HAY δεν ήταν επαρκής για τη δημιουργία της επιθυμητής συγκέντρωσης (10g/L).

5. Φυαλίδιο **10, 11, 12**:  
0,3g NaHCO<sub>3</sub>  
20 ml υποστρώματος  
20 ml εμβολίου μικροοργανισμών  
6ml θρεπτικού διαλύματος  
0,3 g κοκκώδους ενεργού άνθρακα (GAC)

6. Φιαλίδιο **13, 14, 15:**

0,3g NaHCO<sub>3</sub>

20 ml υποστρώματος

20 ml εμβολίου μικροοργανισμών

6ml θρεπτικού διαλύματος

0,6 g κοκκώδους ενεργού άνθρακα (GAC)

Μετά την προσθήκη όλων των υλικών στα φιαλίδια, τα πωματίζουμε και τα σφραγίζουμε. Έπειτα, τα φιαλίδια τοποθετούνται σε θάλαμο επώασης σε σταθερή θερμοκρασία στους 35°C (μεσοφιλικές συνθήκες). Τα φιαλίδια παρέμειναν στο θάλαμο για ένα διάστημα περίπου 25 ημερών, έως ότου ο ρυθμός παραγωγής του βιοαερίου σχεδόν να μηδενιστεί. Πραγματοποιούνταν καθημερινά μέτρηση του όγκου του παραγόμενου βιοαερίου με τη βοήθεια συρίγγων των 20 ml και 10ml μέχρι και την ημέρα 10. Μετά την ημέρα 10, η συχνότητα των μετρήσεων μειώθηκε και πραγματοποιούνταν κάθε 2-4 ημέρες.

Για να προσομοιωθεί η κινητική παραγωγής βιοαερίου/μεθανίου χρησιμοποιείται η παρακάτω τροποποιημένη εξίσωση Gompertz.

$$M(t) = P_{max} \cdot \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{R_{max}}{P_{max}} (\lambda - t)e + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

Όπου:

$M(t)$ : Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου/μεθανίου (ml/g VS)

$P_{max}$  : Μέγιστη παραγωγή βιοαερίου/μεθανίου (ml/g VS)

$R_{max}$ : ρυθμός παραγωγής βιοαερίου/μεθανίου (ml/g VS/d)

$\lambda$ : φάση υστέρησης (d)

$e$ : σταθερά Euler (2.718)

Με τη χρήση του Origin, έγινε προσομοίωση του τροποποιημένου μοντέλου Gompertz και υπολογίστηκαν οι τιμές  $P_{max}$ ,  $R_{max}$  και  $\lambda$ .



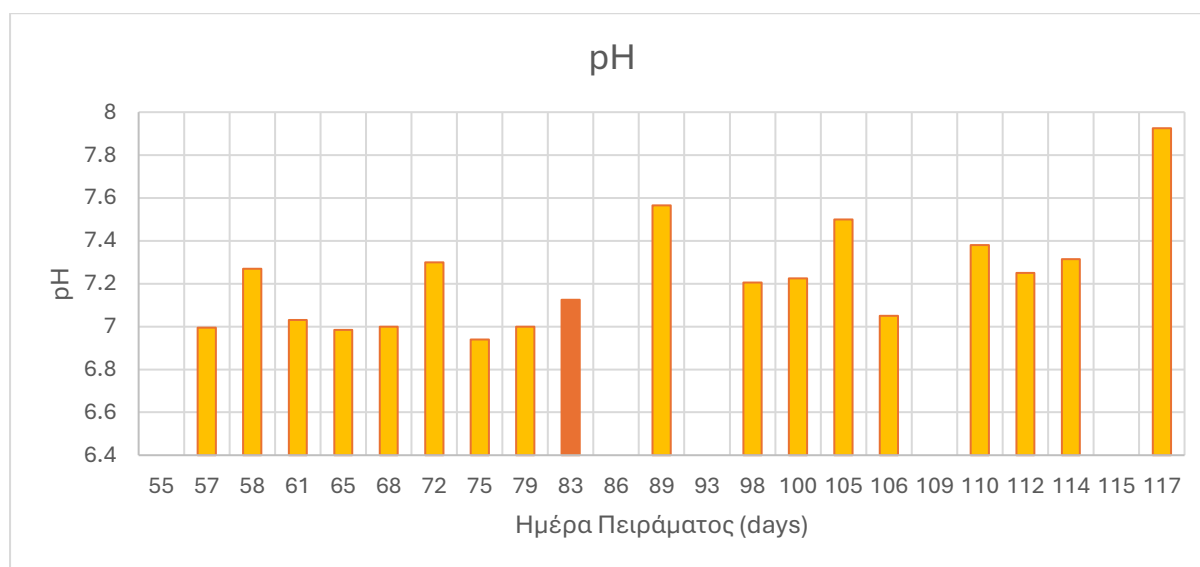
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1 Αντιδραστήρας UASB

#### 4.1.1 Μετρήσεις pH

Οι μέσες τιμές του pH, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα, κυμαίνονται από 6.9 έως 7.9. Αυτές οι τιμές βρίσκονται στο βέλτιστο εύρος pH για τη δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Το εύρος αυτό ορίζεται στην περιοχή ανάμεσα σε 6 και 8. (Κομίλης, 2021).

Από την έναρξη έως και το πέρας του πειράματος, παρατηρήθηκε η απουσία απότομων διακυμάνσεων στις τιμές του pH. Παρ' όλα αυτά, παρατηρείται ότι μετά από την προσθήκη των ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών (ημέρα 83), το pH αυξήθηκε. Πιο συγκεκριμένα, δεν κατέβηκε η τιμή κάτω του 7, με μέσο όρο περίπου στο 7.4, σε αντίθεση με τη μέση τιμή 7.1 στην περίοδο ελέγχου.



Σχήμα 18: Μέσες τιμές pH συναρτήσει των ημερών του πειράματος

#### 4.1.2 Μετρήσεις Ολικών Στερεών (TS)

Οι τιμές της συγκέντρωσης των ολικών στερεών παρουσιάζονται στο Σχήμα 19. Οι τιμές μειώνονται όσο αυξάνεται το ύψος δειγματοληψίας, γεγονός που εξηγείται από τον τύπο του αντιδραστήρα (ανοδικής ροής).

Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές της συγκέντρωσης των TS στην εκροή κυμαίνονται από 0.1 έως 1.6 gr/L. Η μέση τιμή των TS πριν την προσθήκη των HAY είναι ίση με 0.4 gr/L, ενώ μετά την προσθήκη ανέρχεται στα 0.82 gr/L, δηλαδή υπήρξε μια αύξηση κατά 106%.

Αντίστοιχα, στο μεσαίο τμήμα του αντιδραστήρα οι τιμές κυμαίνονται από 0.3 έως 1.9 gr/L. Παρατηρήθηκε μια αύξηση κατά 155%.

Τέλος, στο κατώτερο τμήμα παρατηρείται αντίστοιχη αύξηση με το ανώτερο τμήμα του αντιδραστήρα κατά 135%. Οι τιμές κυμαίνονται από 5.6 έως 27.9 gr/L.

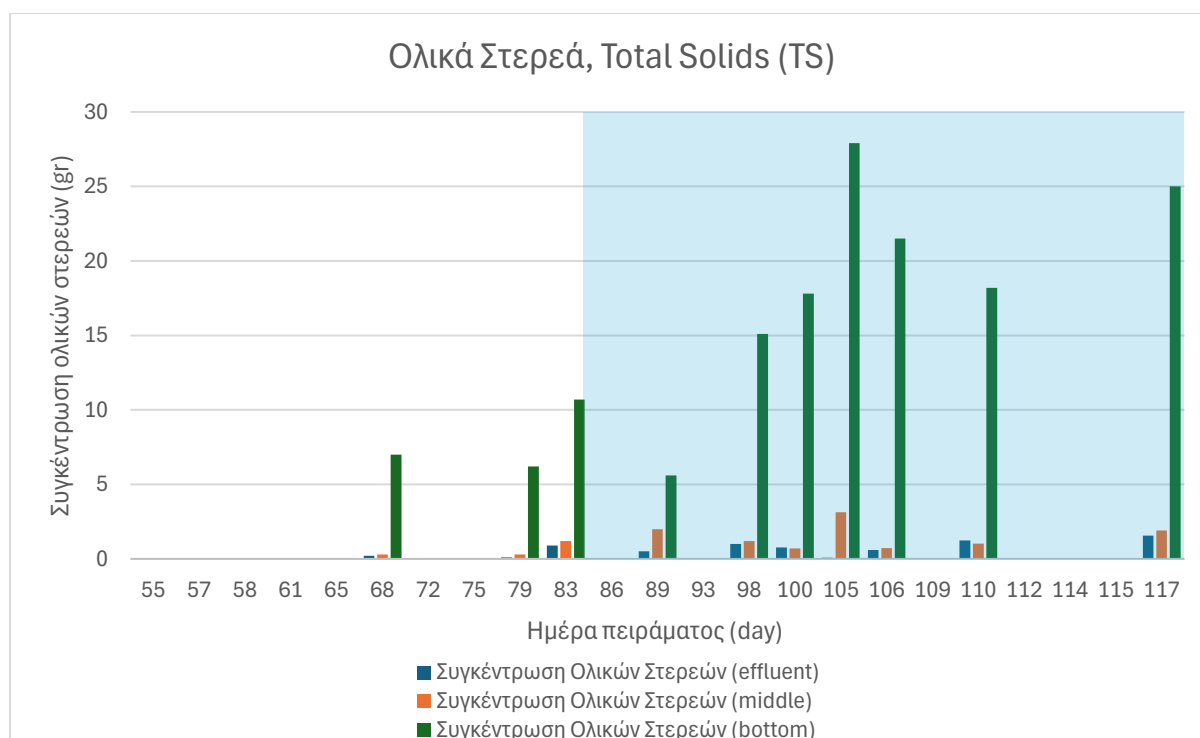


Πίνακας 4: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων των ολικών στερεών πριν και μετά την προσθήκη των HAY στα τρία σημεία της δειγματοληψίας και η ποσοστιαία αύξησή τους.

Πριν την προσθήκη GAC (g/L)	Μετά την προσθήκη GAC (g/L)	Αύξηση %
<b>EFFLUENT</b>		
0.4 ± 0.4	0.82 ± 0.49	105.6
<b>MIDDLE</b>		
0.6 ± 0.5	1.53 ± 0.87	154.8
<b>BOTTOM</b>		
8.0 ± 2.4	18.73 ± 7.28	135.1

Η αύξηση της συγκέντρωσης TS στη στάθμη της ιλύος (bottom) οφείλεται στο γεγονός ότι με την πάροδο του χρόνου, το στρώμα της ιλύος μεγάλωνε σε πάχος. Πιο συγκεκριμένα, στην περίοδο ελέγχου η δειγματοληψία γινόταν σε ύψος στάθμης λίγο πιο κάτω από τη στάθμη ιλύος, ενώ μετά την προσθήκη των HAY και την αύξηση της στάθμης ιλύος η δειγματοληψία γινόταν σχεδόν στο μέσο του στρώματος ιλύος. Αυτό εξηγείται λόγω της ανοδικής ροής των λυμάτων και της καθίζησης λόγω βαρύτητας.

Έτσι, όμως, εξηγείται και η δραστική αύξηση στο μεσαίο τμήμα του αντιδραστήρα καθώς η συγκέντρωση των στερεών αυξανόταν με την αύξηση του πάχους του στρώματος ιλύος.



Σχήμα 19: Τιμές συγκέντρωσης Ολικών Στερεών στα τρία σημεία της δειγματοληψίας.

### 4.1.3 Μετρήσεις COD

Στο Σχήμα 20 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του ολικού και διαλυτού COD στην εκροή, που συμβολίζονται  $COD_{eff}$  (total) και  $COD_{eff}$  (dis) αντίστοιχα. Επίσης, στο ίδιο διάγραμμα, παρουσιάζονται και οι συγκεντρώσεις COD των δειγμάτων από μεσαίο και κατώτερο μέρος του αντιδραστήρα, τα οποία συμβολίζονται  $COD_{middle}$  και  $COD_{bottom}$  αντίστοιχα.

Όσον αφορά τις τιμές του διαλυτού COD στα τρία σημεία δειγματοληψίας, παρατηρούμε ότι υπάρχει βαθμιαία αύξηση των τιμών σε κάθε δειγματοληψία από το σημείο εκροής προς το κατώτερο μέρος του UASB. Δηλαδή, ισχύει για κάθε δειγματοληψία :

$$COD_{eff} \text{ (dis)} < COD_{middle} < COD_{bottom}.$$

Οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού COD στην εκροή πριν την προσθήκη των HAY (ημέρα 55-83) κυμαίνονται από 221 mg/L έως 768 mg/L, με μέση τιμή  $422 \text{ mg/L} \pm 176 \text{ mg/L}$ . Οι αντίστοιχες τιμές για το διαλυτό COD στην εκροή κυμαίνονται από 56 mg/L έως 183 mg/L, με μέση τιμή  $149 \text{ mg/L} \pm 72 \text{ mg/L}$ . Μετά την προσθήκη των HAY (ημέρα 84-117), οι τιμές του ολικού COD στην εκροή κυμαίνονται από 151 mg/L έως 587 mg/L, με μέση τιμή  $288 \text{ mg/L} \pm 139 \text{ mg/L}$ , ενώ οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD στην εκροή κυμαίνονται από 65 mg/L έως 100 mg/L, με μέση τιμή  $80 \text{ mg/L} \pm 13 \text{ mg/L}$ .

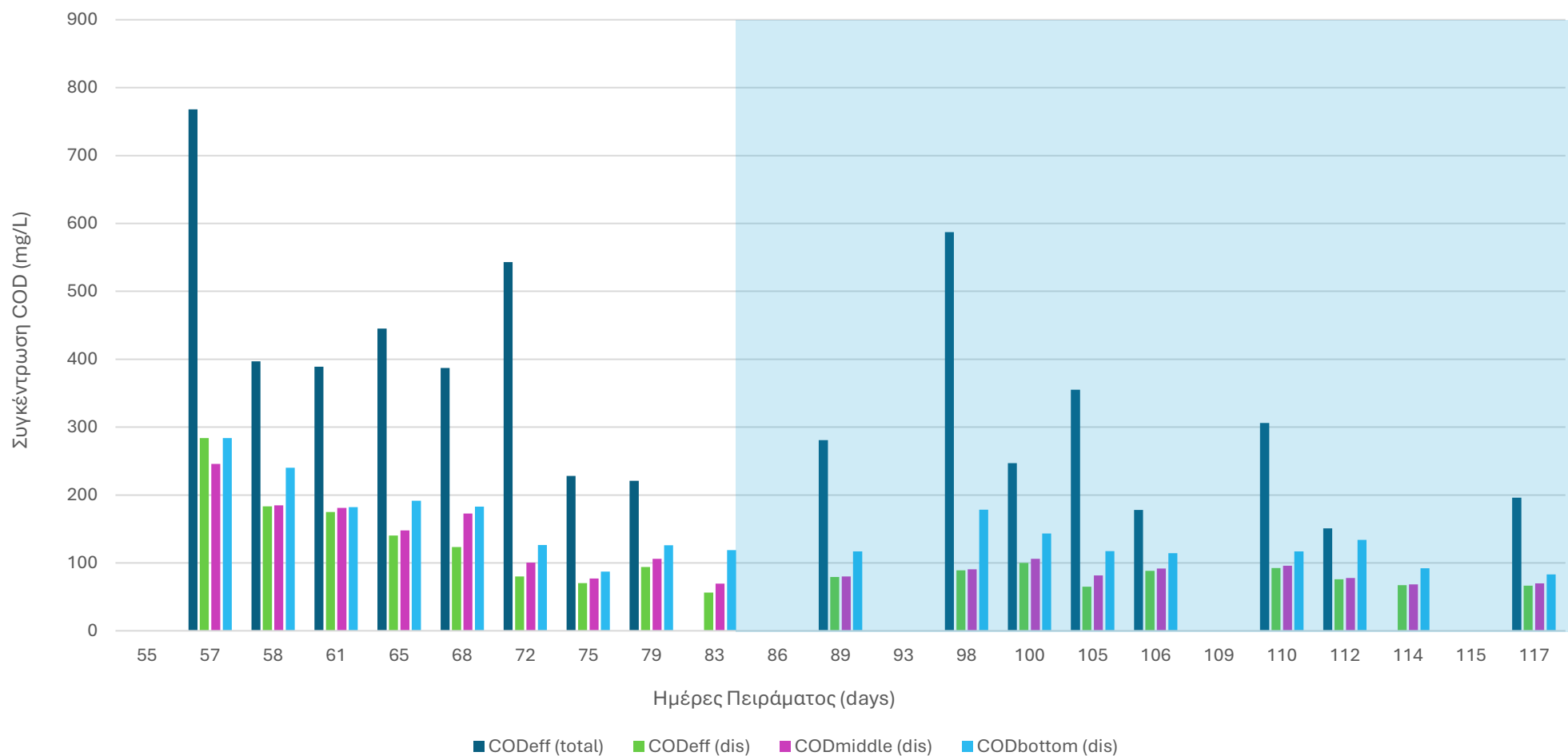
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται στο Σχήμα 21 οι τιμές της συγκέντρωσης COD των λυμάτων της τροφοδοσίας. Η συγκέντρωση του ολικού και διαλυτού COD,  $COD_{τροφ}$  (total) και  $COD_{τροφ}$  (dis) αντίστοιχα. Μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι  $418 \text{ mg/L} \pm 308 \text{ mg/L}$  και  $192 \text{ mg/L} \pm 82 \text{ mg/L}$ , για το ολικό και το διαλυτό COD αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 23 παρουσιάζονται οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού COD στην εκροή και στην τροφοδοσία. Στην εκροή παρατηρούμε ότι κατά την περίοδο ελέγχου, οι τιμές του COD στην εκροή, πριν την προσθήκη των HAY στον αντιδραστήρα, είναι υψηλότερες από αυτές της τροφοδοσίας. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην συσσώρευση στερεών στο σωλήνα της εκροής, τα οποία παρασύρονταν κατά τη συλλογή του δείγματος, ή και από ανθρώπινο λάθος στο χειρισμό του kit. Επιπλέον, αυτός είναι και ο λόγος που η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση έχει αρνητικό πρόσημο, η οποία υπολογίστηκε -5.2%. Μετά την προσθήκη των HAY, η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση ήταν -3.8%.

Στο Σχήμα 22, παρουσιάζονται οι τιμές συγκέντρωσης του διαλυτού COD στο δοχείο της τροφοδοσίας και στην εκροή. Παρατηρείται ότι οι τιμές συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην εκροή, μετά την προσθήκη των HAY, μειώθηκαν περίπου κατά 45%. Επιπλέον, η ποσοστιαία απομάκρυνση πριν την προσθήκη των HAY ήταν ίση με 34.8%, ενώ μετά ανήλθε στο 51.2%, δηλαδή 16,4% αύξηση.

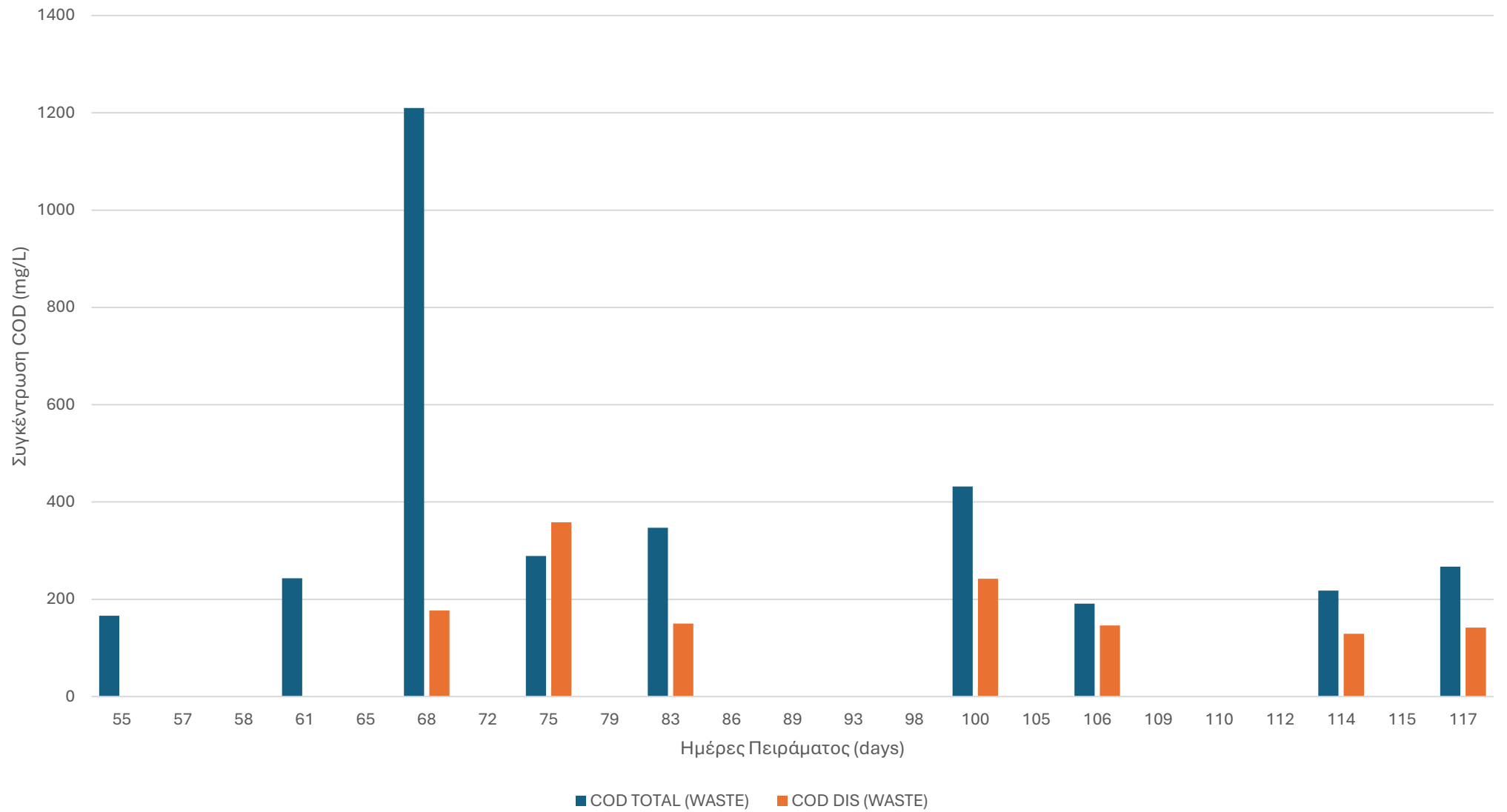
Οι Zhang et al. (2020), μελέτησαν δύο αντιδραστήρες UASB με αστικά λύματα. Στον έναν από τους δύο είχε προστεθεί ενεργός άνθρακας σε κοκκώδη μορφή (GAC). Η ποσοστιαία απομάκρυνση του ολικού COD στον αντιδραστήρα με GAC ήταν ίση με 82,6%, ενώ στον αντιδραστήρα χωρίς GAC ήταν ίση με 64,6%. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του διαλυτού COD ήταν 71,9% και 60,4% για τον αντιδραστήρα με και χωρίς GAC αντίστοιχα. (Zhang et al., 2020). Η απομάκρυνση του COD ήταν μικρότερη πιθανό λόγω της λειτουργίας σε ψυχρόφιλες θερμοκρασιακές συνθήκες ( $16,5 \pm 2,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), αλλά η προσθήκη GAC είχε μεγαλύτερη επίδραση στην ποσοστιαία αύξηση σε σχέση με πριν (16,4% έναντι 11,9% που υπολόγισαν οι Zhang et al. 2020).

## ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ COD ΣΤΗΝ ΕΚΡΟΗ ΚΑΙ ΕΝΤΟΣ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

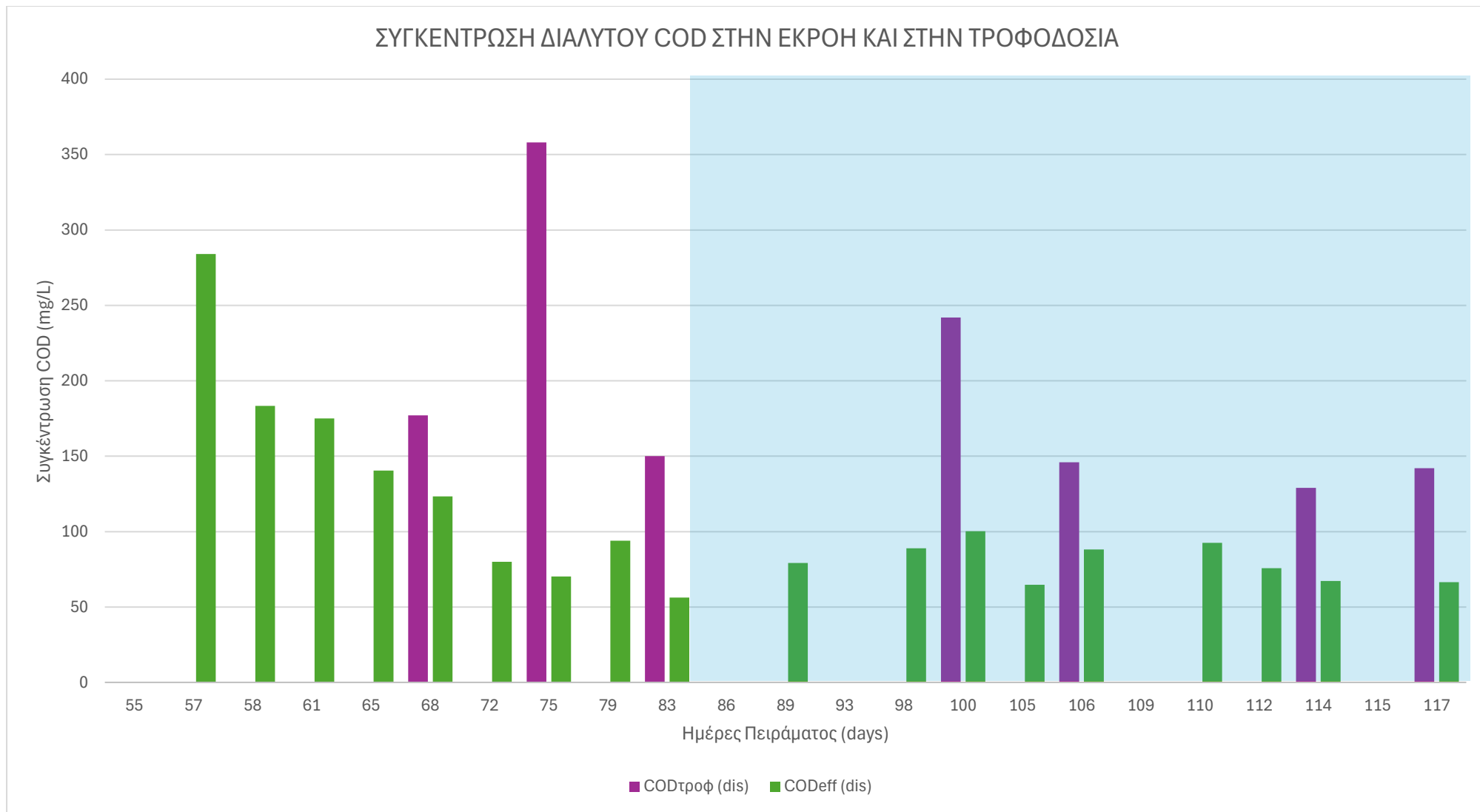


Σχήμα 20: Τιμές συγκεντρώσεων COD από τα τρία σημεία δειγματοληψίας.

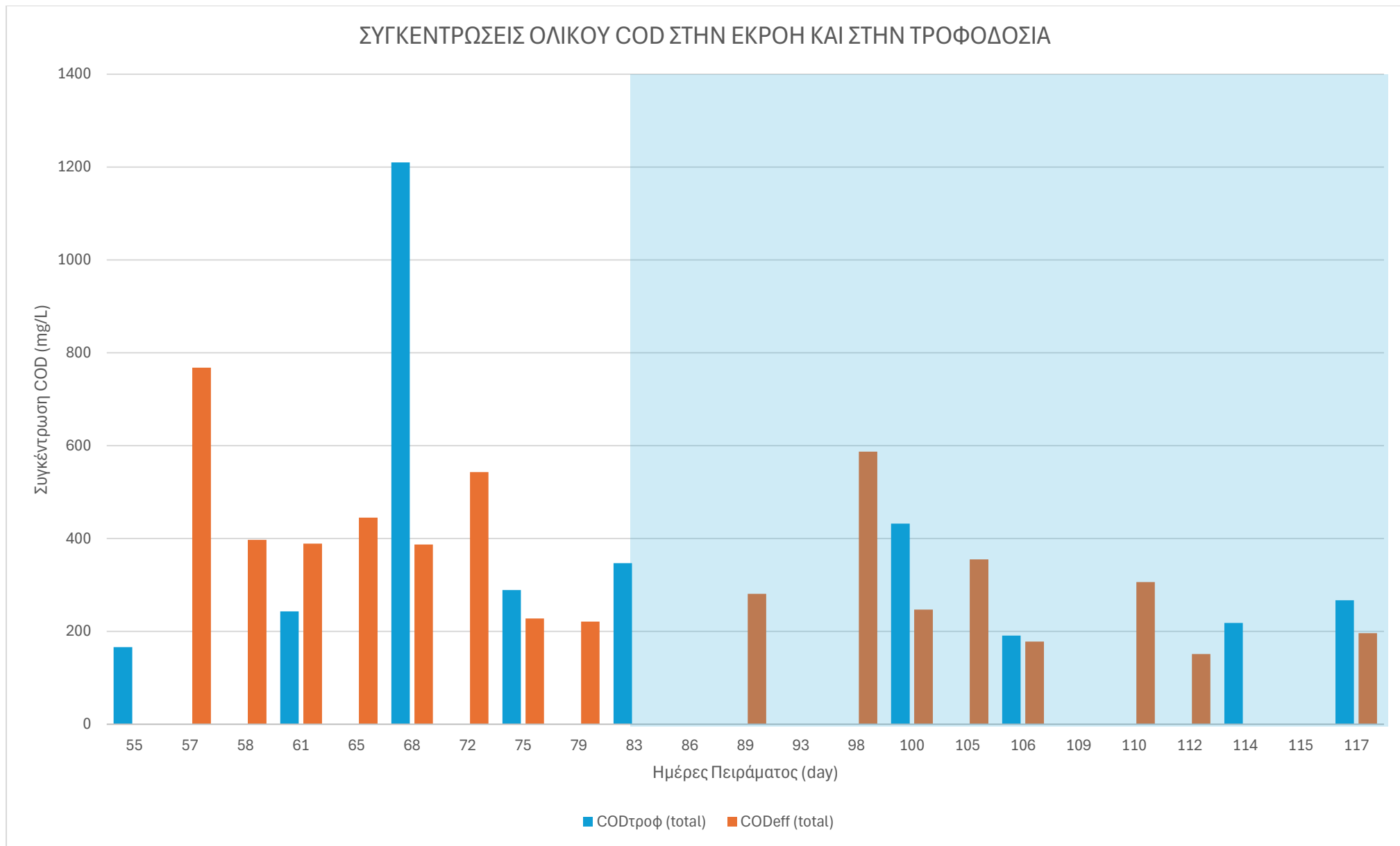
### ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ COD ΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ



Σχήμα 21: Τιμές συγκεντρώσεων COD για τα αστικά λύματα της τροφοδοσίας.



Σχήμα 22: Συγκεντρώσεις διαλυτού COD στην εκροή (COD<sub>εφ</sub> (dis)) και στο δοχείο με τα λύματα τροφοδοσίας (COD<sub>τροφ</sub> (dis)).



Σχήμα 23: Συγκεντρώσεις ολικού COD στην εκροή (COD<sub>eff</sub> (total)) και στο δοχείο με τα λύματα τροφοδοσίας (COD<sub>τροφ</sub> (total)).

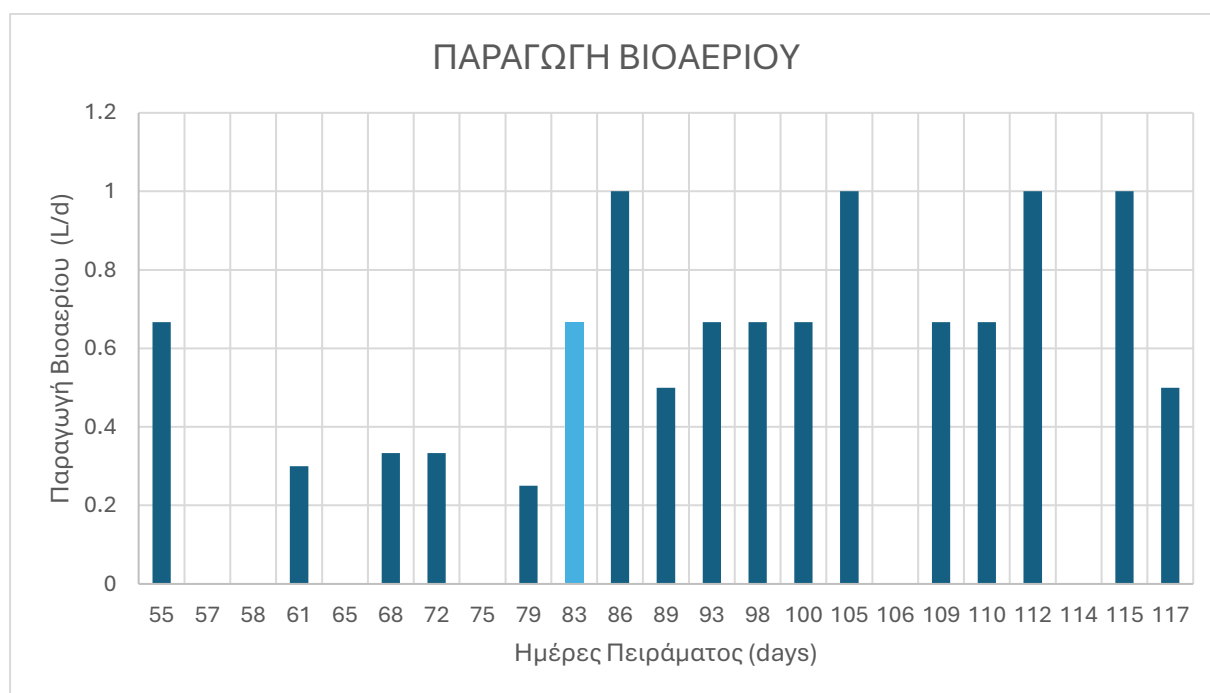
#### 4.1.4 Μετρήσεις Βιοαερίου

Στο Σχήμα 24 παρατηρείται ότι η παραγωγή βιοαερίου σταθεροποιείται μεταξύ των ημερών 61 - 79. Στη συνέχεια, και μετά την προσθήκη των HAY (ημέρα 83), παρατηρείται αύξηση της μέσης τιμής του ρυθμού παραγωγής του βιοαερίου.

Οι μετρήσεις του βιοαερίου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 24, παρουσιάζουν σημαντική αύξηση μετά την προσθήκη των αγώγιμων υλικών (ημέρα 83). Συγκεκριμένα, πριν την προσθήκη των αγώγιμων υλικών ο μέσος όρος παραγωγής βιοαερίου ήταν 0,41 L/day, ενώ μετά την προσθήκη αυξήθηκε σε 0,76 L/day.

Υπολογίστηκε η ποσοστιαία αύξηση του ρυθμού παραγωγής του βιοαερίου ως η διαφορά του ρυθμού παραγωγής μετά την προσθήκη των HAY σε σχέση με το ρυθμό πριν, προς τον αρχικό ρυθμό παραγωγής:

$$\% \text{ αύξησης} = \frac{0,76 - 0,41}{0,41} * 100\% = 85.4\%$$



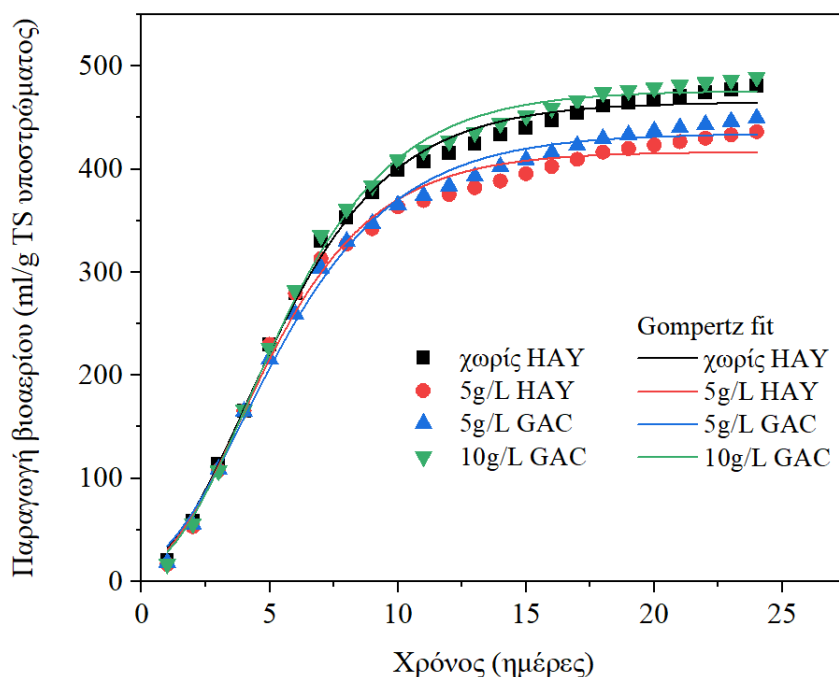
Σχήμα 24. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει των Ημερών του πειράματος (Ραβδόγραμμα).

Οι Zhang et al. (2020) στο πείραμά τους παρατήρησαν ότι στον αντιδραστήρα με GAC η παραγωγή βιοαερίου ήταν 1 έως 2,1 φορές (100-210%) υψηλότερη από αυτή στον αντιδραστήρα χωρίς GAC. Στην παρούσα εργασία η ποσοστιαία αύξηση της παραγωγής βιοαερίου με την προσθήκη HAY υπολογίστηκε 85,4%, δηλαδή μικρότερη από αυτή που παρατηρήθηκε στο πείραμα των Zhang et al.



## 4.2 Δοκιμές βιοχημικά μεθανογόνου Δυναμικού (BMP)

Στο σχήμα 25 παρουσιάζεται η συνολική παραγωγή βιοαερίου ανά γραμμάριο στερεών υποστρώματος σε σχέση με το χρόνο για τις δοκιμές BMP που πραγματοποιήθηκαν.



Σχήμα 25: Μεταβολή της συνολικής παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με το χρόνο για τα διαφορετικά HAY που χρησιμοποιήθηκαν.

Παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια των μετρήσεων η συγκέντρωση 5 g/L HAY(BCP) (κόκκινο) παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές, ενώ τις μεγαλύτερες η συγκέντρωση 10 g/L GAC (πράσινο). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι οι τιμές χωρίς HAY(μαύρο) ήταν υψηλότερες καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων, με εξαίρεση την συγκέντρωση 10 g/L, οι οποίες πήραν τις υψηλότερες τιμές.

Τα αποτελέσματα από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στην τροποποιημένη εξίσωση Gompertz παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

*Πίνακας 5: Μέσες τιμές και τυπικό σφάλμα των παραμέτρων που προέκυψαν από την προσαρμογή των δεδομένων του πειράματος BMP στην τροποποιημένη εξίσωση Gompertz. Το  $P_{max}$  αντιπροσωπεύει τη μέγιστη παραγωγή μεθανίου (mL), το  $R_{max}$  είναι ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής μεθανίου (mL/ημέρα), και το  $\lambda$  είναι η διάρκεια της φάσης υστέρησης (ημέρες)*

	$P_{max}$ (mL)	$R_{max}$ (mL/d)	$\lambda$ (d)	$R^2$
<b>Χωρίς HAY</b>	465 ± 3	54.9 ± 1.9	0.9 ± 0.2	0.995
<b>5 g/L BCP</b>	417 ± 4	52.9 ± 2.8	0.9 ± 0.2	0.990
<b>5 g/L GAC</b>	435 ± 4	49.1 ± 2.0	0.8 ± 0.2	0.993
<b>10 g/L GAC</b>	<b>476 ± 3</b>	<b>57.1 ± 1.8</b>	1.1 ± 0.1	0.996

Η προσθήκη 5 g/L BCP οδήγησε στη χαμηλότερη μέγιστη παραγωγή ( $P_{max}$ ) (417 ± 4 mL), γεγονός που δείχνει πιθανή ανασταλτική δράση. Αντίθετα, η χρήση GAC βελτίωσε την μέγιστη παραγωγή, με τα 10 g/L GAC να εμφανίζουν τη μέγιστη τιμή (476 ± 3 mL), ξεπερνώντας ακόμη και το δείγμα αναφοράς χωρίς HAY. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η διάρκεια φάσης υστέρησης ( $\lambda$ ) μειώθηκε στη συγκέντρωση 5 g/L GAC, ενώ στην μεγαλύτερη συγκέντρωση GAC το  $\lambda$  αυξήθηκε στο 1.1 ± 0.1, υποδεικνύοντας μεγαλύτερο χρόνο έναρξης παραγωγής βιοαερίου. Συνεπώς, το GAC με συγκέντρωση 10 g/L φαίνεται να ενισχύει τη διαδικασία σε γενικά πλαίσια, ενώ η επίδραση του BCP είναι αρνητική στη συγκεκριμένη συγκέντρωση.

Οι Chiappero et al.(2021), πρόσθεσαν biochar σε αστική ιλύ με συγκέντρωση 10 g/L. Και προέκυψαν τα αποτελέσματα από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στην τροποποιημένη εξίσωση Gompertz στον Πίνακα 6:

*Πίνακας 6: Αποτελέσματα από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στην τροποποιημένη εξίσωση Gompertz. (Chiappero et al., 2021)*

	$P_{max}$ (mL)	$R_{max}$ (mL/d)	$\lambda$ (d)	$R^2$
<b>SS550a</b>	81	6	0.53	0.951
<b>CTRL</b>	69	6	2.59	0.953

Συγκρίνοντας τα δεδομένα, το δείγμα SS550a σε σχέση με το αναφοράς CTRL παρουσίασε μεγαλύτερη τελική παραγωγή ( $P_{max}$ ) και κυρίως πολύ μικρότερη διάρκεια φάσης υστέρησης, δηλαδή μικρότερο χρόνο εκκίνησης παραγωγής ( $\lambda$ ), γεγονός που δείχνει ταχύτερη και πιο αποδοτική διεργασία, παρότι ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής ( $R_{max}$ ) παρέμεινε ίδιος (Chiappero et al., 2021). Αντίθετα, η προσθήκη BCP (biochar) παρουσίασε αρνητική επίδραση στην παραγωγή του μεθανίου για τη μέγιστη παραγωγή ( $P_{max}$ ) και τον ρυθμό παραγωγής ( $R_{max}$ ), ενώ το  $\lambda$  παρέμεινε σταθερό. Επιπλέον, η προσθήκη 10 g/L GAC σε σχέση με το δείγμα αναφοράς χωρίς HAY οδήγησε σε μια μικρή αλλά σημαντική αύξηση της τελικής παραγωγής ( $P_{max}$ ), ενώ οι μεταβολές στον ρυθμό ( $R_{max}$ ) και στην διάρκεια της φάσης υστέρησης ήταν μικρές αλλά εμφανείς.

Συνολικά, και οι δύο περιπτώσεις δείχνουν βελτίωση σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα αναφοράς, με διαφορετικό όμως μηχανισμό: το SS550a (προσθήκη biochar) κυρίως μέσω μείωσης του  $\lambda$ , ενώ το 10 g/L GAC μέσω αύξησης του  $P_{max}$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 6.1 Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως κύριο στόχο τη διερεύνηση της λειτουργίας ενός αναερόβιου αντιδραστήρα ανοδικής ροής (UASB) για την επεξεργασία αστικών λυμάτων, με ιδιαίτερη έμφαση στην αξιολόγηση της επίδρασης της προσθήκης ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών στη συνολική αποδοτικότητα της διεργασίας. Η έρευνα πραγματοποιήθηκε υπό εργαστηριακές συνθήκες, με χρήση αντιδραστήρα όγκου περίπου 6,5 λίτρων, ο οποίος τροφοδοτήθηκε με πραγματικά αστικά λύματα που συλλέχθηκαν από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η μελέτη οργανώθηκε σε δύο διακριτές φάσεις: αρχικά, λειτουργία του αντιδραστήρα χωρίς προσθήκη αγώγιμων υλικών, και στη συνέχεια, λειτουργία με την προσθήκη κοκκώδους ενεργού άνθρακα. Στο πλαίσιο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις COD, pH, βιοαερίου και ολικών στερεών. Επιπλέον εξετάστηκε η επίδραση πορώδους άνθρακα από υπολείμματα μπανάνας και GAC στην αναερόβια χώνευση αστικής ιλύος με δοκιμές BMP.

Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας ανέδειξαν με σαφήνεια την σημασία προσθήκης των ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών στη βελτίωση της λειτουργίας των αναερόβιων αντιδραστήρων. Σε πρώτο επίπεδο, η απομάκρυνση του COD παρουσίασε αξιοσημείωτη αύξηση. Στην πρώτη φάση λειτουργίας, όπου ο αντιδραστήρας λειτούργησε χωρίς την προσθήκη υλικών, τα ποσοστά απομάκρυνσης COD κυμάνθηκαν σε σχετικά ικανοποιητικά επίπεδα. Ωστόσο, η εισαγωγή του ενεργού άνθρακα οδήγησε σε δραστική βελτίωση, με τα ποσοστά απομάκρυνσης να ξεπερνούν το 50%. Η διαφορά αυτή δεν είναι απλώς αριθμητική, αλλά έχει ουσιαστική σημασία για την πρακτική εφαρμογή, καθώς καταδεικνύει την ικανότητα του συστήματος να μειώνει αποτελεσματικότερα τα οργανικά φορτία και να πλησιάζει τις απαιτήσεις αυστηρότερων περιβαλλοντικών προτύπων. Σημειώνεται ότι το σύστημα λειτούργησε σε ψυχρόφιλες θερμοκρασιακές συνθήκες.

Αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου, παρατηρήθηκε επίσης αξιοσημείωτη διαφοροποίηση μεταξύ των δύο φάσεων. Στην πρώτη φάση, το βιοαέριο παραγόταν με σταθερό αλλά σχετικά χαμηλό ρυθμό. Με την προσθήκη του ενεργού άνθρακα, η εικόνα βελτιώθηκε σημαντικά. Ο όγκος του παραγόμενου βιοαερίου αυξήθηκε κατά 85% σε σχέση με την πρώτη φάση. Η αύξηση αυτή αποδεικνύει ότι τα ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά δεν δρουν μόνο βελτιώνοντας τη βιολογική αποδόμηση, αλλά συμβάλλουν άμεσα και στη βελτιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης της διεργασίας, καθιστώντας την πιο ελκυστική για πρακτική εφαρμογή σε ευρεία κλίμακα.

Η σταθερότητα του συστήματος σε όρους pH αποτέλεσε επίσης ένα κρίσιμο στοιχείο της έρευνας. Είναι γνωστό ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στις μεταβολές του pH και λειτουργούν βέλτιστα σε περιοχή περίπου 6–8. Κατά τη λειτουργία χωρίς HAY παρατηρήθηκαν ορισμένες διακυμάνσεις, οι οποίες ενίοτε προσέγγισαν τα όρια ανοχής των μικροοργανισμών, γεγονός που θα μπορούσε να επηρεάσει αρνητικά την παραγωγή μεθανίου. Αντίθετα, μετά την προσθήκη ενεργού άνθρακα, το σύστημα διατήρησε το pH εντός της βέλτιστης περιοχής, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στις μεταβολές του οργανικού φορτίου. Αυτό υπογραμμίζει την ικανότητα των HAY να λειτουργούν ως «ρυθμιστικοί παράγοντες» της μικροβιακής δραστηριότητας, παρέχοντας ένα πιο σταθερό περιβάλλον για τη μεθανογένεση.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών BMP έδειξαν δυνατότητα αυξημένης παραγωγής βιοαερίου για συγκέντρωση GAC 10 g/L, στοιχείο που συνηγορεί με την υπόθεση ότι η παρουσία ενεργού άνθρακα πιθανό να διευκολύνει τον μηχανισμό της άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων (DIET). Μέσω αυτού του μηχανισμού, τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από βακτήρια κατά τη διάσπαση οργανικών ενώσεων μεταφέρονται άμεσα στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, χωρίς την ανάγκη ενδιάμεσων ενώσεων όπως το υδρογόνο. Ως εκ τούτου, η συνολική διεργασία καθίσταται ταχύτερη και αποδοτικότερη.

Η ανάλυση των δεδομένων δεν περιορίζεται μόνο στην καταγραφή αριθμητικών διαφορών αλλά επιτρέπει και ευρύτερα συμπεράσματα. Πρώτον, η εισαγωγή ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών σε αντιδραστήρες UASB μπορεί να θεωρηθεί ως μια συμφέρουσα τεχνολογική στρατηγική που απαντά σε δύο βασικά ζητήματα: την αποδοτική απομάκρυνση ρύπων και την ανάκτηση ενέργειας. Δεύτερον, τα ευρήματα της παρούσας έρευνας επιβεβαιώνουν ότι η αναερόβια χώνευση μπορεί να εξελιχθεί από μια τεχνολογία περιορισμένης εφαρμογής σε μικρή κλίμακα, σε μια κεντρική τεχνολογία για τη βιώσιμη διαχείριση υγρών αποβλήτων σε αστικό επίπεδο. Τρίτον, η βελτίωση της σταθερότητας και της ανθεκτικότητας του συστήματος στις μεταβολές του φορτίου αποτελεί κρίσιμο πλεονέκτημα, καθώς στις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας οι εισροές λυμάτων παρουσιάζουν συχνά σημαντικές διακυμάνσεις.

Επιπλέον, τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας έχουν και ευρύτερες προεκτάσεις στον τομέα της κυκλικής οικονομίας και της βιώσιμης ανάπτυξης. Η παραγωγή μεθανίου ως ανανεώσιμου καυσίμου προσφέρει τη δυνατότητα ενεργειακής αυτονομίας ή και τροφοδότησης του ηλεκτρικού δικτύου, μειώνοντας την ανάγκη για ορυκτά καύσιμα και περιορίζοντας τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Η βελτιωμένη απομάκρυνση COD συνεπάγεται λιγότερη ρύπανση στους αποδέκτες, με θετικά αποτελέσματα για την ποιότητα των υδάτων και την προστασία των οικοσυστημάτων.

Συνοψίζοντας, τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας μπορούν να συνοψιστούν στα εξής βασικά σημεία:

1. Η αναερόβια χώνευση σε αντιδραστήρα UASB αποτελεί αποδοτική τεχνολογία επεξεργασίας αστικών λυμάτων, με χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και δυνατότητα παραγωγής βιοαερίου.
2. Η προσθήκη ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών, και συγκεκριμένα κοκκώδους ενεργού άνθρακα, βελτίωσε εμφανώς την απομάκρυνση οργανικών ρύπων (COD > 50%), την παραγωγή βιοαερίου (+85%) .
3. Το σύστημα παρουσίασε αυξημένη σταθερότητα και ανθεκτικότητα σε διακυμάνσεις του οργανικού φορτίου, με το pH να διατηρείται εντός της βέλτιστης περιοχής για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς.

## 6.2 Προτάσεις Μελλοντικής Έρευνας

Η παρούσα εργασία έδειξε ότι η προσθήκη ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών σε αναερόβιους αντιδραστήρες UASB μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την απομάκρυνση οργανικού φορτίου, την παραγωγή βιοαερίου και τη συνολική απόδοση της διεργασίας. Ωστόσο, παρά τα θετικά αποτελέσματα, προκύπτουν ορισμένα ερευνητικά ερωτήματα που χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης, προκειμένου να αξιολογηθεί περαιτέρω η τεχνολογία και να εξετασθεί η δυνατότητα εφαρμογής της σε ευρύτερη κλίμακα.

Αρχικά, θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη διαφορετικών τύπων αγώγιμων υλικών, πέραν του ενεργού άνθρακα και των HAY που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία. Υλικά όπως το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα αγώγιμα πολυμερή ή ακόμη και μεταλλικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς συνδυάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα με διαφορετικά χαρακτηριστικά επιφάνειας. Η συγκριτική αξιολόγηση αυτών των υλικών σε σχέση με το κόστος, τη διαθεσιμότητα και την αποτελεσματικότητα θα μπορούσε να οδηγήσει στον προσδιορισμό της βέλτιστης επιλογής για συγκεκριμένες κατηγορίες λυμάτων.

Εξίσου σημαντική κατεύθυνση είναι η αύξηση της κλίμακας από το εργαστήριο στην πιλοτική και τελικά στη βιομηχανική κλίμακα. Επιπλέον, η μελέτη μιας πιο μακροπρόθεσμης λειτουργίας είναι σημαντική, καθώς θα αναδείξει πιθανά ζητήματα όπως η ανάγκη αντικατάστασης ή αναγέννησης των αγώγιμων υλικών, η πιθανή φθορά τους και οι συνέπειες στην υδραυλική συμπεριφορά του αντιδραστήρα.

Ένα ακόμη σημαντικό πεδίο μελλοντικής έρευνας είναι η διεξαγωγή ολοκληρωμένων αναλύσεων κόστους–οφέλους. Παρόλο που τα αποτελέσματα υποδεικνύουν σαφή τεχνικά πλεονεκτήματα, απαιτείται λεπτομερής οικονομική μελέτη βιωσιμότητας της εφαρμογής, η οποία θα συνεκτιμά την τιμή των υλικών, το κόστος εγκατάστασης, τη διάρκεια ζωής του αντιδραστήρα και τα οφέλη από την παραγόμενη ενέργεια.

Τέλος, ενδιαφέρον θα είχε η επανάληψη της εφαρμογής της συγκεκριμένης τεχνολογίας με διαφορετικά είδη λυμάτων, όπως βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. από βιομηχανίες τροφίμων ή οينوποιεία), αγροτικά απόβλητα ή και νοσοκομειακά. Η συγκριτική μελέτη θα μπορούσε να αποδείξει ότι το φάσμα εφαρμογής της τεχνολογίας αυτής είναι ευρύ και καλύπτει και άλλους τομείς πέραν των αστικών λυμάτων.

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

## Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

1. Angelidaki, I., Karakashev, D., Batstone, D.J., Plugge, C.M. & Stams, A.J.M., 2011. Biomethanation and its potential. *Methods in Enzymology*, 494, pp.327–351.
2. Baek, G., Kim, J. & Lee, C., 2021. Role and potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 330, p.124980.
3. Baek, G., Kim, J., Kim, J. & Lee, C., 2018. Role and potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion. *Energies*, 11(1), p.107. <https://doi.org/10.3390/en11010107>
4. Chen, S., Rotaru, A.E., Shrestha, P.M., Malvankar, N.S., Liu, F., Fan, W., ... & Lovley, D.R., 2014. Promoting interspecies electron transfer with activated carbon. *Energy & Environmental Science*, 7(12), pp.4082–4089
5. Chiappero, M., Berruti, F., Mašek, O. & Fiore, S. (2021) 'Analysis of the influence of activated biochar properties on methane production from anaerobic digestion of waste activated sludge', *Biomass and Bioenergy*, 150, p. 106129. doi: 10.1016/j.biombioe.2021.106129. [iris.polito.it+1](https://iris.polito.it/handle/11362/671111)
6. Chong, S., Sen, T.K., Kayaalp, A. & Ang, H.M., 2012. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment – A state-of-the-art review. *Water Research*, 46(11), pp.3434–3470. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.066>
7. Gahlot, P., Ahmed, B., Tiwar, S.B., Aryal, N., Khursheed, A., Kazmi, A.A. & Tyagi, V.K., 2020. Conductive material engineered direct interspecies electron transfer (DIET) in anaerobic digestion: Mechanism and application. *Environmental Technology & Innovation*, 20, p.101056. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101056>
8. Huang, Y., Cai, B., Dong, H., Li, H., Yuan, J., Xu, H., Wu, H., Xu, Z., Sun, D., Dang, Y. & Holmes, D.E., 2022. Enhancing anaerobic digestion of food waste with granular activated carbon immobilized with riboflavin. *Science of The Total Environment*, 851(2), p.158172. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158172>
9. Khanal, S. K., (2008). *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production. Principles and Applications*, John Wiley & Sons, USA.
10. Liu, F., Rotaru, A.E., Shrestha, P.M., Malvankar, N.S., Nevin, K.P. & Lovley, D.R., 2012. Promoting direct interspecies electron transfer with activated carbon. *Environmental Science & Technology Letters*, 46(20), pp.11125–11130.
11. Lovley, D.R., 2017. Syntrophy goes electric: direct interspecies electron transfer. *Annual Review of Microbiology*, 71, pp.643–664.
12. Park, J-H., Kang, H-J., Park, K-H. & Park, H-D., 2018. Direct interspecies electron transfer via conductive materials: A perspective for anaerobic digestion applications. *Bioresource Technology*, 254. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.095>
13. Pavlostathis, S. G. and Giraldo-Gomez, E., (1991): Kinetics of anaerobic treatment: A critical review, *Critical Reviews in Environmental Control* 21(5-6) 411-490.
14. Seintos, T., Koukoura, A., Statoris, E., Noutsopoulos, C., Mamais, D., Masi, F., Prado, O., Rizzo, A., Bartroli, A., Stasinakis, A.S. & Malamis, S., 2024. Long-term operation of an upflow anaerobic sludge blanket reactor coupled with a two-stage



- constructed wetland for domestic wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, 500, p.157216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.157216>
15. Uddin, M. & Wright, M.M., 2022. Anaerobic digestion fundamentals, challenges, and technological advances. Physical Sciences Reviews, 8(9). <https://doi.org/10.1515/psr-2021-0068>
  16. Wang, W. & Lee, D-L., 2021. Direct interspecies electron transfer mechanism in enhanced methanogenesis: A mini-review. Bioresource Technology, 330, p.124980. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124980>
  17. Zhang, Y., Guo, B., Zhang, L. & Liu, Y. (2020) *Key syntrophic partnerships identified in a granular activated carbon amended UASB treating municipal sewage under low temperature conditions*, Bioresource Technology, 312, 123556. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852420308282>

## Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Βακόνδιος, Ν.-Ι., 2009. Η επίδραση της προεπεξεργασίας στην αερόβια χώνευση της ιλύος. Μεταπτυχιακή διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης.
2. Θωμού, Ε., 2021. *Ανάπτυξη νέων ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων για ρόφηση υδροθείου: μελέτη της επίδρασης του πορώδους και της παρουσίας οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης*. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
3. Καραπαπά, Β., 2018. Αποκεντρωμένα συστήματα διαχείρισης υγρών αστικών αποβλήτων. Μελέτη εφαρμογής στον οικισμό Καστράκι του Δήμου Αγρινίου. Διπλωματική εργασία. Πάτρα: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.
4. Κόμιλης, Δ., 2021. Διαχείριση και μηχανική στερεών αποβλήτων. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.
5. Κρότση, Μ., 2019. Ελληνική και ευρωπαϊκή νομολογία για τη διαχείριση και επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Διπλωματική εργασία. Αθήνα: Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης.
6. Λάππα, Ν-Ζ., 2019. Νομοθετικό πλαίσιο διάθεσης, επαναχρησιμοποίησης και ανάκτησης επεξεργασμένων αστικών λυμάτων. Μεταπτυχιακή διατριβή. Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης.
7. Λουπασάκη, Ε., 2014. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με αναερόβιο αντιδραστήρα UASB & συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης. Διδακτορική διατριβή. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
8. Λυμπεράτος, Γ. & Βαγενάς, Δ., 2011. Διαχείριση υγρών αποβλήτων. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.
9. Μακρίδης, Λ. & Μαρδάνης, Γ., 2019. Μελέτη της αναερόβιας χώνευσης για παραγωγή βιοαερίου. Διπλωματική εργασία. Βόλος: Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
10. Μανιός, Θ. & Φουντουλάκης, Μ., 2009. Αναερόβια επεξεργασία. ΤΕΙ Κρήτης.
11. Μιχαλοπούλου, Α., 2022. *Ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες: μια εκτενής έρευνα από μικρο- σε μακρο- διαστάσεις*. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (MSc). Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

12. Metcalf & Eddy, 2003. Μηχανική υγρών αποβλήτων, επεξεργασία & επαναχρησιμοποίηση. Μετάφραση: Κούγκολος, Α. & Σαμαράς, Π. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.
13. Παπουτσής, Π.-Σ., 2021. Διαχείριση υγρών αστικών αποβλήτων με την ανάπτυξη αποκεντρωμένων συστημάτων επεξεργασίας μικρής κλίμακας. Διπλωματική εργασία. Πάτρα: ΕΑΠ.
14. Παφίτης, Ν., 2008. Ταχεία διαδικασία ελέγχου για τη βελτιστοποίηση της αναερόβιας συν-χώνευσης αποβλήτων από πλύση πατάτας. Διπλωματική εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης.
15. Πλευρή, Α., 2023. Διερεύνηση της αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων με χρήση μεμβρανών. Διδακτορική διατριβή. ΕΜΠ.
16. Σαρηγιάννης, Δ., 2015. Διαχείριση υγρών αποβλήτων – Αναερόβια χώνευση. Σημειώσεις μαθήματος. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
17. Σταμέλου, Α., 2022. Αξιοποίηση υγρού κλάσματος αποβλήτων τροφίμων για παραγωγή αέριων βιοκαυσίμων σε αντιδραστήρα CSTR. Διπλωματική εργασία. ΕΜΠ.
18. Τριανταφύλλου, Κ., 2021. Σχεδιασμός εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων με συμπαραγωγή βιοαερίου/υδρογόνου. Διπλωματική εργασία. Πάτρα: ΕΑΠ.
19. Τσίγκου, Κ., 2020. Επεξεργασία λυμάτων με υψηλό οργανικό φορτίο μέσω της αναερόβιας χώνευσης. Διπλωματική εργασία. Πανεπιστήμιο Πατρών.
20. Χάσκου, Δ., 2024. *Ανάπτυξη νέων ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων για ρόφηση υδροθείου: μελέτη της επίδρασης του πορώδους και της παρουσίας οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης*. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (MSc). Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
21. Χρυσικόπουλος, Κ., 2022. Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων. 2η έκδοση. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Ημέρα πειράματος (day)	CODeff (total)	CODeff (dis)	CODmiddle (dis)	CODbottom (dis)
7				
14				
19				
22	828			
40	364	319.5		
42	1070	<15		
44				
45		109.4		
51				
55				
57	768	284	246	284
58	397	183.4	184.6	240
61	389	175	181	182.2
65	445	140.4	147.8	191.6
68	387	123.4	172.8	183
72	543	80	100.4	126.4
75	228	70.2	77	87.2
79	221	94	106	126
83	>1600	56.2	69.4	118.8
86				
89	281	79.2	80.2	117
93				
98	587	89	90.6	178.4
100	247	100.2	106	143.4
105	355	64.8	81.4	117.4
106	178	88.2	91.6	114.2
109				
110	306	92.6	95.8	117
112	151	75.8	77.8	134
114	<150	67.2	68.2	92
115				
117	196	66.4	70	83

Πίνακας 7::Συγκεντρώσεις COD στην εκροή και στα τρία σημεία δειγματοληψίας.

Ημέρα πειράματος (day)	pH1 (effluent)	pH2	pHavg
7	7.09	7.07	7.08
14	7.23	7.32	7.275
19			
22			
40	7.35	7.28	7.315
42			
44			
45			
51			
55			
57	6.98	7.01	6.995
58	7.26	7.28	7.27
61	7.01	7.05	7.03
65	6.98	6.99	6.985
68	7	7	7
72	7.29	7.31	7.3
75	6.94	6.94	6.94
79	6.97	7.03	7
83	7.16	7.09	7.125
86			
89	7.58	7.55	7.565
93			
98	7.2	7.21	7.205
100	7.22	7.23	7.225
105	7.48	7.52	7.5
106	7.04	7.06	7.05
109			
110	7.39	7.37	7.38
112	7.24	7.26	7.25
114	7.32	7.31	7.315
115			
117	7.91	7.94	7.925

Πίνακας 8: Τιμές pH

Ημέρα πειράματος (day)	Βιοαέριο (L/day)
7	
14	
19	0.058333333
22	0.051666667
40	
42	0.15
44	1
45	0.666666667
51	
55	0.666666667
57	
58	
61	0.3
65	
68	0.333333333
72	0.333333333
75	
79	0.25
83	0.666666667
86	1
89	0.5
93	0.666666667
98	0.666666667
100	0.666666667
105	1
106	
109	0.666666667
110	0.666666667
112	1
114	
115	1
117	0.5

Πίνακας 9: Τιμές ρυθμού παραγωγής βιοαερίου

Ημέρα πειράματος (day)	CODτροφ (total)	CODτροφ (dis)
7		
14		
19		
22	>1600	
40	658	
42	251	
44		
45		
51	734	
55	166	
57		
58		
61	243	
65		
68	1210	177
72		
75	289	358
79		
83	347	150
86		
89		
93		
98		
100	432	242
105		
106	191	146
109		
110		
112		
114	218	129
115		
117	267	142

Πίνακας 10: Συγκεντρώσεις COD των λυμάτων τροφδοσίας.

Ημέρα πειράματος (day)	COD <sub>eff</sub> (total)	COD <sub>τροφ</sub> (total)
7		
14		
19		
22	828	>1600
40	364	658
42	1070	251
44		
45		
51		734
55		166
57	768	
58	397	
61	389	243
65	445	
68	387	1210
72	543	
75	228	289
79	221	
83	>1600	347
86		
89	281	
93		
98	587	
100	247	432
105	355	
106	178	191
109		
110	306	
112	151	
114	<150	218
115		
117	196	267

Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις ολικού COD στην εκροή και των λυμάτων τροφοδοσίας.



Ημέρα πειράματος (day)	COD <sub>eff</sub> (dis)	COD <sub>τροφ</sub> (dis)
7		
14		
19		
22		
40	319.5	
42	<15	
44		
45	109.4	
51		
55		
57	284	
58	183.4	
61	175	
65	140.4	
68	123.4	177
72	80	
75	70.2	358
79	94	
83	56.2	150
86		
89	79.2	
93		
98	89	
100	100.2	242
105	64.8	
106	88.2	146
109		
110	92.6	
112	75.8	
114	67.2	129
115		
117	66.4	142

Πίνακας 12: Συγκεντρώσεις ολικού COD στην εκροή και των λιμάτων τροφοδοσίας.

Ημέρα πειράματος (day)	Συγκέντρωση στερεών (eff)	Συγκέντρωση στερεών (middle)	Συγκέντρωση στερεών (bottom)
7			
14			
19			
22			
40			
42			
44			
45			
51			
55			
57			
58			
61			
65			
68	0.2	0.3	7.0
72			
75			
79	0.1	0.3	6.2
83	0.9	1.2	10.7
86			
89	0.5	2.0	5.6
93			
98	1.0	1.2	15.1
100	0.8	0.7	17.8
105	0.1	3.1	27.9
106	0.6	0.7	21.5
109			
110	1.2	1.0	18.2
112			
114			
115			
117	1.6	1.9	25.0

Πίνακας 13: Συγκέντρωση ολικών στερεών (g/L)

day/ sample	A	B	1	3	4	5	6	10	11	12	13	14	15
1	7	7	15.5	14	13.5	14	13	14.5	13.25	14.75	15	13	13
2	0.5	0.25	15	14.5	15.25	16	12	14	14.5	15.5	16	14.25	16
3	0.25	0.25	21	20.5	21	22.5	20.5	20.5	21	21	20.5	20	19.5
4	0	0	18.5	20	23	23.5	20.5	20.5	22	22.5	22	21.5	25
5	0	0	26	24.25	26	25.5	23	20.5	15	23.5	22.5	22.5	24
6	0	0	15	21	22	18.5	17	19	11	20	22	21.5	21.25
7	0	0	16	22	17	11.5	10.5	22	8	22	21	21.5	19.5
8	0	0	7.5	11	7	5	4.5	14	5	11	9	11	10
9	0	0	8.5	10	7	6	4	9	2	9	8.5	9	8.5
10	0	0	9	8	10	8	6.5	11	0.5	9.5	9.75	9.5	9.5
11	0	0	3.25	2.5	2.25	2.5	2.25	3.75	2.75	4	3.75	3.5	3.5
12	0	0	3.25	2.5	2.25	2.5	2.25	3.75	2.75	4	3.75	3.5	3.5
13	0	0	3.25	3	2.5	2.75	2.25	2.5	4.5	4	3.25	3.25	3.25
14	0	0	3.25	3	2.5	2.75	2.25	2.5	4.5	4	3.25	3.25	3.25
15	0	0	2.5	3.125	2.625	2.5	3	2.5	2.5	2.875	3.25	2.625	2.75
16	0	0	2.5	3.125	2.625	2.5	3	2.5	2.5	2.875	3.25	2.625	2.75
17	0	0	2.5	3.125	2.625	2.5	3	2.5	2.5	2.875	3.25	2.625	2.75
18	0	0	2.5	3.125	2.625	2.5	3	2.5	2.5	2.875	3.25	2.625	2.75
19	0	0	1.5	0.5	1	1	2	1.5	1.5	1.25	0.75	1.25	0.75
20	0	0	1.5	0.5	1	1	2	1.5	1.5	1.25	0.75	1.25	0.75
21	0	0	0.875	1.25	1	1.875	0.875	1.25	1.25	1.125	1.125	1	0.875
22	0	0	0.875	1.25	1	1.875	0.875	1.25	1.25	1.125	1.125	1	0.875
23	0	0	0.875	1.25	1	1.875	0.875	1.25	1.25	1.125	1.125	1	0.875
24	0	0	0.875	1.25	1	1.875	0.875	1.25	1.25	1.125	1.125	1	0.875

Πίνακας 14: Δοκιμές βιοχημικά μεθανογόνου Δυναμικού (BMP) - Παραγώμενο βιοαέριο (mL)